



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCAS GABRIEL DOS SANTOS

**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAS DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EM POLIAMIDA
RECICLADA**

LUCAS GABRIEL DOS SANTOS

**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EM POLIAMIDA
RECICLADA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Santos, Lucas Gabriel dos .

Estudo por técnicas espectroscópicas de propriedades magnéticas e microestruturais de nanopartículas de magnetita em poliamida reciclada / Lucas Gabriel dos Santos. - Londrina, 2017.
65 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Ressonância Magnética Eletrônica - Tese. 2. Magnetita - Tese. 3. Nanopartículas - Tese. 4. Superparamagnetismo - Tese. I. Di Mauro, Eduardo. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

LUCAS GABRIEL DOS SANTOS

**ESTUDO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EM POLIAMIDA
RECICLADA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Profa. Dra. Marilene Turini Piccinato
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 17 de fevereiro de 2017.

*Aos meus pais e irmãos que sempre acreditaram em mim.
Aos amigos do 602 pela amizade.
À Erika Kanaoka por me ajudar a ser uma pessoa melhor.*

Agradecimentos

Agradeço a princípio ao meu pai, Ademir dos Santos, a minha mãe, Maria Clarete Pinto dos Santos, a minha irmã, Daniella Fernanda dos Santos e ao meu irmão Bruno Fernando dos Santos por sempre estarem ao meu lado diante de todas as adversidades encontradas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação e amizade desenvolvida durante a realização deste trabalho e por sempre acreditar no meu potencial.

Ao meu coorientador informal, Daniel Farinha Valezi, por toda a paciência e pela ajuda indispensável para a realização deste trabalho. Sou muito grato por todas as discussões e momentos de descontração que juntos foram fundamentais para a produção deste trabalho.

Ao meu grande amigo, Ladislau Vieira Teixeira Tavares, sempre presente nas horas difíceis sempre fornecendo um ombro amigo e uma boa conversa sobre Física.

À Mariana Fontana pela colaboração disponibilizando as amostras.

Ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas pelas medidas de magnetização.

Ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados (PUC-Rio) pelas medidas de microscopia e em especial ao Julio Cesar Spadotto por toda ajuda.

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano e Lilian Tupan pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer.

Aos amigos e colegas do LAFLURPE.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro em forma de bolsa de mestrado.

*“Watching my life, passing right in front of my eyes
Hell of a story, or is it boring?”
Mac DeMarco*

SANTOS, Lucas Gabriel dos. **Estudo por Técnicas Espectroscópicas de Propriedades Magnéticas e Microestruturais de Nanopartículas de Magnetita em Poliamida Reciclada.** 2017. 65f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

Resumo

Nesse trabalho foram analisadas as propriedades magnéticas de um suporte magnético para uma possível utilização em biocatálise. O suporte foi produzido a partir de uma síntese adaptada tendo como resultado um material composto de magnetita (Fe_3O_4) e poliamida reciclada. O suporte apresentou uma coloração típica de Fe_3O_4 e uma magnetização de saturação de 18 emu/g à temperatura ambiente. Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que o suporte magnético apresentou em sua superfície aglomerados esféricos de nanopartículas de Fe_3O_4 . Medidas de Difração de raios X mostraram que existe também maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) em sua composição. Espectros de Mössbauer apresentaram um dubleto característico de uma fase superparamagnética. À temperatura ambiente o suporte magnético apresentou uma pequena curva de histerese e medidas de Ressonância Magnética Eletrônica (EMR) resultaram em um espectro com uma única linha com $g \sim 2,5$ e $\Delta B_{pp} \approx 1100$ G também à temperatura ambiente. Medidas de EMR à 77 K mostraram um aumento da largura de linha e um deslocamento do campo de ressonância para campos mais baixos com relação as medidas à temperatura ambiente. A ausência do comportamento superparamagnético pode estar ligada a uma possível aglomeração das nanopartículas de Fe_3O_4 presentes na superfície do suporte magnético.

Palavras-chave: EMR, Fe_3O_4 , Poliamida, Nanopartículas, Superparamagnetismo.

SANTOS, Lucas Gabriel dos Santos. Study by Spectroscopic Techniques of Magnetic and Microstructures Properties of Magnetite Nanoparticles in Recycled Polyamide. 2017. 65f. Master's Degree Paper (Physics Post-Graduation) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

Abstract

In this work, the magnetic properties of a magnetic support for a possible use in biocatalysis were analyzed. The support was produced from an adapted synthesis resulting in a material composed of magnetite (Fe_3O_4) and recycled polyamide. The carrier had a typical Fe_3O_4 staining and a saturation magnetization of 18 emu/g at room temperature. Transmission Electron Microscopy (MET) measurements showed that the magnetic support showed on its surface spherical agglomerates of Fe_3O_4 nanoparticles. X-Ray Diffraction measurements showed that there is also maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) in the composition of the magnetic support. Mössbauer spectra presented a doublet characteristic of a superparamagnetic phase. At room temperature the magnetic support showed a small hysteresis curve and Electronic Magnetic Resonance (EMR) measurements resulted in a single-line spectrum with $g \sim 2,5$ and $\Delta B_{pp} \approx 1100$ G also at room temperature. EMR measurements at 77 K showed an increase in line width and a displacement of the resonance field to lower fields relative to the measured at room temperature. The absence of the superparamagnetic behavior may be related to a possible agglomeration of the Fe_3O_4 nanoparticles present on the surface of the magnetic support.

Keywords: EMR, Fe_3O_4 , Polyamide, Nanoparticles, Superparamagnetism.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Momento magnético associado com (a) movimento orbital e com (b) movimento de spin do elétron.	15
Figura 2 – Ilustração do surgimento do spin eletrônico.	17
Figura 3 – Diagrama do acoplamento entre L e S e do acoplamento entre J e μ resultando na componente μ' do momento magnético.	18
Figura 4 – Orientação dos dipolos magnéticos (a) sem o campo magnético externo B e (b) com o campo magnético externo B	20
Figura 5 – Representação do eixo de fácil magnetização em um domínio magnético sujeito a um campo aplicado B	22
Figura 6 – Relação entre o campo coercitivo e o diâmetro de uma partícula.	23
Figura 7 – Relação entre energia e os eixos de fácil magnetização.	24
Figura 8 – Relação entre temperatura, tempo de medida (τ) e diâmetro crítico (D_p) para partículas esféricas de cobalto.	25
Figura 9 – Representação de um sistema superferromagnético formado por partículas possuindo um “supermomento”.	27
Figura 10 – Ilustração de uma célula unitária de Fe_3O_4	28
Figura 11 – Nanopartículas de magnetita de ~ 18 nm obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.	29
Figura 12 – Curva de magnetização de um material ferromagnético.	32
Figura 13 – Condição de ressonância para geração de um sinal de EMR.	34
Figura 14 – Sinal de EMR com diferentes concentrações de Fe_3O_4 em (a) matriz sólida e (b) matriz líquida.	36
Figura 15 – Difratoograma das amostras NPM e RPC.	41
Figura 16 – Imagens de MEV de diferentes regiões de RP	42
Figura 17 – Sequência de imagens de MEV de RP com diferentes aumentos de uma específica região.	43
Figura 18 – Imagem de MET e padrão de difração para NPM.	44
Figura 19 – Distribuição média de tamanho das nanopartículas de NPM.	45
Figura 20 – Imagem de MET de NPM indicando pequenas nanopartículas com formato de bastonetes (setas vermelhas).	45
Figura 21 – Imagens de MET de NPM para duas diferentes regiões (a) e (c) e seus respectivos aumentos (b) e (d).	46
Figura 22 – Sequência de imagens de STEM para RPC.	47
Figura 23 – Imagens obtidos por MET no modo varredura (STEM) para RPC no modo (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) seu respectivo padrão de difração.	48

Figura 24 – Sequência de imagens (a), (b) e (c) obtidas por MET no modo varredura (STEM) de outra região de RPC e (d) o espectro de uma microanálise pontual de dispersão de raios X (XEDS).	49
Figura 25 – (a) Imagem no modo varredura de uma região de RPC e mapeamento obtido na microanálise por XEDS para (b) carbono, (c) ferro e (d) oxigênio.	50
Figura 26 – Caráter magnético de RPC.	51
Figura 27 – Curvas de magnetização para (a) NPM e (b) RPC à temperatura de 300 K (linha vermelha) e à 5 K (linha preta).	52
Figura 28 – Espectro Mössbauer de (a) NPM e (b) RPC à temperatura ambiente.	53
Figura 29 – Espectro de EMR para a NPM (linha preta) e RPC (linha vermelha) à temperatura ambiente.	54
Figura 30 – Espectro de EMR para RPC à temperatura ambiente (linha vermelha) e à 77 K (linha roxa).	56

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA	14
2.1	Momento magnético orbital e de spin	14
2.2	Acoplamento Spin-Órbita	17
2.3	Grandezas magnéticas	19
2.4	Domínios magnéticos	20
2.5	Anisotropia magnética	21
2.6	Superparamagnetismo	22
2.6.1	Interações em Sistemas Superparamagnéticos	26
2.7	Magnetita	27
3	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	30
3.1	Difração de Raios X	30
3.2	Microscopia Eletrônica	30
3.3	Curvas de Magnetização	31
3.4	Espectroscopia Mössbauer	32
3.5	Ressonância Magnética Eletrônica	33
3.5.1	Ressonância Magnética Eletrônica em Nanopartículas	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	Preparação das Amostras	38
4.2	Técnicas Experimentais	38
4.2.1	Difração de Raios X	38
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	39
4.2.3	Espectroscopia Mössbauer	39
4.2.4	Curvas de Magnetização	40
4.2.5	Ressonância Magnética Eletrônica	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Caracterização microestrutural	41
5.2	Caracterização magnética	51
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	60

1 Introdução

O Biodiesel é uma fonte de energia renovável, biodegradável, não tóxico e que depende de grãos oleaginosos, sebo bovino e outras matérias primas em estudo. A produção em grande quantidade e com o auxílio de métodos sustentáveis torna o biodiesel um produto interessante quando comparado com os derivados de petróleo [1]. A produção de biodiesel através da transesterificação com um álcool requer o uso de um catalisador e envolve processos como pré-tratamento, transformação, destilação, neutralização, lavagens, purificação e processos de evaporação. O processo de evaporação é muitas vezes oneroso e utiliza o consumo de muita energia elevando o custo de produção [2].

Utilizar enzimas como um catalisador natural (biocatalisador) está se tornando cada vez mais importante na indústria. Aliado a isso, a biocatálise mostra-se um campo da ciência promissor se tratando de sustentabilidade. Porém, alguns fatores podem ser desfavoráveis quando utilizamos enzimas nesses processos. Recuperar e reutilizar uma enzima são pontos primordiais em processos de biocatálise e na maioria dos sistemas requer passos de filtração ou centrifugação [3, 4].

Uma alternativa viável para contornar esses problemas consiste em imobilizar a enzima em um suporte sólido. Diante desse contexto, as nanopartículas magnéticas produzidas com diferentes composições, tamanhos e formas oferecem uma solução no processo de biocatálise, atuando como um suporte magnético para imobilização de enzimas. A possibilidade de reuso da enzima, faz o a produção de biodiesel ser mais atrativa e menos onerosa [3, 4]

As nanopartículas magnéticas oferecem algumas vantagens em processos biocatalíticos: elas são insolúveis e sua natureza magnética permite uma fácil e eficiente separação do biocatalisador da mistura final, aplicando um campo magnético externo [4]. Muitas das nanopartículas utilizadas nesses processos são, na verdade, superparamagnéticas e podem ser facilmente magnetizadas com a aplicação de um campo e dispersas quando o campo magnético é removido [5].

Para promover a imobilização da enzima, as nanopartículas precisam ser modificadas ou implementadas por algum outro material para promover uma melhor ligação entre a enzima e as nanopartículas [6]. A poliamida 6.6, também conhecida como nylon 6.6, apresenta-se como um ótimo candidato para a elaboração de suportes magnéticos em conjunto com as nanopartículas magnéticas.

A poliamida 6.6 é uma fibra de poliamida com nome IUPAC Poly[imino(1,6-dioxohexametileno)imino hexametilenone] muito importante na indústria têxtil, usado para produção de fios, roupas e tapetes sendo sintetizada pela primeira vez em 1934 por Hume Wallace Carothers [7, 8].

Esse material é produzido pela policondensação de hexametilenodiamina

e ácido adípico resultando em um polímero com amina e grupos terminais de carboxila [7]. Esse polímero possui propriedades desejáveis como alta resistência térmica, mecânica e química. Paralelo a isso, a funcionalização de sua superfície faz desse material um ótimo candidato para utilização em catálise química [9, 7].

Nanopartículas magnéticas dispersas em polímeros configuram sistemas interessantes para estudar efeitos de interações. Tais sistemas contêm grandes agregados de nanopartículas, onde as mesmas perdem suas características individuais, formando aglomerados muito maior que o diâmetro típico de uma nanopartícula [10].

A combinação entre nanopartículas magnéticas e poliamida podem dar origem aos nanocompósitos. No geral, compósitos são materiais sólidos resultado da combinação de dois ou mais materiais que juntos desenvolvem uma fase contínua e uma fase dispersa. Materiais desse tipo possuem propriedades diferenciadas dos materiais que o compõem [11]. Dentro dessa classe, encontram-se os nanocompósitos que são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes possuem uma dimensão na escala nanométrica. De forma similar aos compósitos tradicionais, nos nanocompósitos um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica [12].

De uma forma geral, o processo de reciclagem consiste em imobilizar as enzimas em suportes magnéticos e recuperá-las do produto final com a aplicação de um campo magnético possibilitando o seu reuso em um outro ciclo catalítico [4].

O presente trabalho faz parte de um projeto multidisciplinar que visa a produção de um suporte magnético preparado a partir de nanopartículas de Fe_3O_4 e poliamida reciclada para uso em processos de biocatálise. A produção do suporte utilizando um polímero de origem reciclada é vantajoso do ponto de vista financeiro. O projeto resultou também em um trabalho cujo objetivo foi medir a eficiência desse suporte em processos de biocatálise.

O objetivo desse trabalho é estudar as propriedades microestruturais e magnéticas desse suporte, afim de verificar como ocorreu a interação entre as nanopartículas de Fe_3O_4 e a poliamida reciclada. O trabalho pretende também determinar as principais propriedades magnéticas do material com o objetivo de averiguar o seu comportamento magnético e o possível uso como um suporte para imobilização de enzimas.

2 Propriedades Magnéticas da Matéria

O entendimento do magnetismo do elétron é descrito pela mecânica quântica, onde o mesmo é representado por uma função de onda [13]. Os níveis de energia de um átomo são frutos da equação de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E_n\Psi \quad (2.1)$$

onde Ψ é a função de onda da partícula, E_n é a energia do sistema e \mathcal{H} é a hamiltoniana do sistema que abrange o termo de energia cinética e o termo de potencial.

O processo para resolver a equação de Schrödinger é árduo e extenso. O caminho se resume em trabalhar com coordenadas esféricas e admitir que a função de onda é o produto de uma função radial e duas funções angulares, tal que:

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2.2)$$

A equação 2.2 esta associada aos seguintes números quânticos:

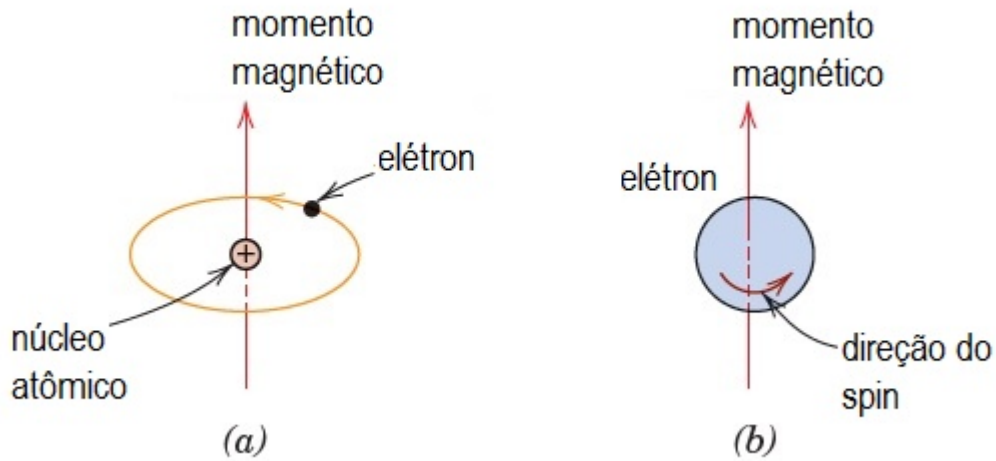
1. Número quântico principal (n): este determina a energia da camada;
2. Número quântico orbital (l): determina o momento angular do elétron;
3. Número quântico magnético (m_l): fornece as componentes do momento angular orbital ao longo de uma direção específica;
4. Número quântico de spin (m_s): pode assumir valores $1/2$ e $-1/2$ se tratando de um elétron.

O estado de um elétron é descrito pelos números quânticos acima [14]. Esses parâmetros serão de grande utilidade para as próximas seções.

2.1 Momento magnético orbital e de spin

O magnetismo está intimamente relacionado com o momento angular de partículas elementares, e a sua descrição, no contexto da mecânica quântica, está ligada com a quantização do momento angular. O elétron é uma partícula elementar com carga $-e$, massa m_e e que possui duas fontes de momento angular, uma associada com o seu movimento orbital em torno do núcleo e outra de spin. O momento orbital de um elétron pode ser representado pelo modelo de Bohr, onde elétrons descrevem orbitas circulares em torno do núcleo atômico sobre a influência de um potencial coulombiano [13], como na figura 1 (a).

Figura 1 – Momento magnético associado com (a) movimento orbital e com (b) movimento de spin do elétron.



Fonte: adaptada de Callister e Rethwisch (2007) [15].

O elétron descrevendo órbitas circulares no sentido horário, é equivalente a uma corrente elétrica i com carga positiva e de mesma intensidade, porém orbitando no sentido anti-horário [16]. Essa corrente elétrica provoca um campo magnético que, a grandes distâncias da órbita, é análogo a um campo produzido por um dipolo magnético localizado em seu centro e orientado perpendicularmente ao seu plano. O módulo do momento de dipolo magnético orbital é dado por [17]:

$$\mu_l = iA \quad (2.3)$$

A grandeza μ_l representa a intensidade do dipolo magnético que é igual ao produto da corrente elétrica pela área de uma órbita circular de Bohr. Podemos escrever μ_l em termos do momento angular L na forma de uma equação vetorial:

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (2.4)$$

o sinal negativo indica que μ_l e L são opostos, pois a carga do elétron é negativa [13].

O momento angular é quantizado em unidades de $\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck, de tal forma que a componente de μ_l em uma direção particular, z por exemplo, será:

$$\mu_{l_z} = -\frac{e}{2m_e} \hbar m_l$$

onde m_l representa o número quântico magnético orbital [13]. Assim como a carga eletrônica e é uma unidade natural da carga elétrica, a unidade natural do magnetismo eletrônico é o magneton de Bohr μ_B [13, 18]:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{A.m}^2(\text{SI})$$

logo, podemos escrever μ_l como:

$$\mu_l = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad (2.5)$$

O parâmetro g_l , denominado de fator g orbital, vale $g_l = 1$. A inserção de g_l aqui é apenas para conservar a simetria das equações entre momento de dipolo e momento angular [17].

A diferença fundamental entre um elétron no estado estacionário no contexto da mecânica quântica e o elétron numa visão clássica, seria que no primeiro caso o elétron pode circular indefinidamente na órbita, enquanto que o elétron estando em uma órbita não quantizada, irá irradiar energia por conta de sua aceleração centrípeta contínua. O movimento orbital clássico cessará devido a perdas de energia. Porém, o modelo de Bohr é apenas uma simplificação da teoria quântica para o momento angular. As expressões quânticas corretas para o momento angular orbital e sua componente na direção z são: [13, 17]:

$$\mu_l = g \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.6)$$

$$\mu_{l_z} = -g \mu_B m_l \quad (2.7)$$

onde:

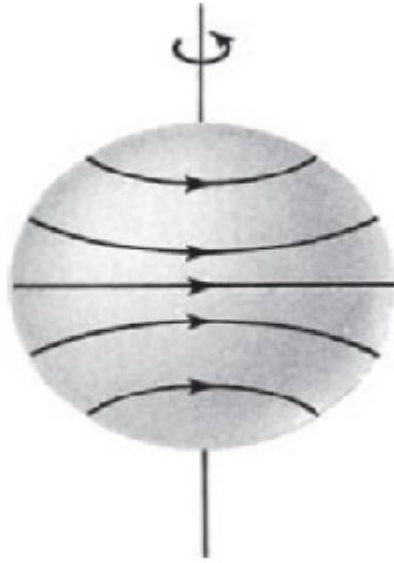
$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, +l$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

O spin do elétron foi postulado em 1925 com o intuito de explicar espectros ópticos de gases quentes, particularmente gases sujeitos a um campo magnético. Mais tarde confirmações teóricas foram encontradas sobre sua existência. O spin é uma propriedade universal dos elétrons em todos os estados da matéria em qualquer temperatura [18]. Uma possível interpretação, mesmo que errônea, seria admitir o elétron como uma pequena esfera girando em torno do seu próprio eixo, de modo que a carga do elétron produza uma corrente elétrica e, conseqüentemente, um momento de dipolo magnético, como na figura 1 (b). Contudo não é correto tal interpretação. O que podemos afirmar com certeza é que o spin do elétron e seu momento magnético existem e estão de acordo com a mecânica quântica e com um grande número de experimentos, mas sem nenhum equivalente na física clássica. A figura 2 representa uma ilustração do surgimento do spin eletrônico, porém não possui nenhum significado quantitativo [16, 18].

Figura 2 – Ilustração do surgimento do spin eletrônico.



Fonte: Cullity e Graham (2011) [18].

A relação entre o momento de dipolo magnético de spin, μ_s , e seu momento angular intrínseco, S , será:

$$\mu_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (2.8)$$

e sua componente na direção z :

$$\mu_{s_z} = -g_s \mu_B m_s \quad (2.9)$$

$$m_s = \pm 1/2$$

$$S = 1/2$$

onde g_s é o fator g de spin e seu valor é $g_s = 2$ [17]. Sabendo agora o valor de g_s e g_l e analisando a equação 2.5, vemos que o momento magnético de spin é duas vezes maior que o momento magnético orbital [18].

2.2 Acoplamento Spin-Órbita

Em um átomo composto de vários elétrons, os momentos angulares de cada elétron se somam vetorialmente dando origem a um momento angular orbital atômico, representado por um número quântico L . O mesmo acontece para o spin: o momento de spin de elétrons individuais combinam-se originando um momento de spin resultante, descrito por um número quântico S . Por último, o momento orbital atômico e de spin se combinam dando origem a um momento angular total do átomo, representado por um número quântico J [18]. Tal interação entre L e S é chamada de interação ou acoplamento Spin-Órbita. O momento angular total pode ser escrito como:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

A intensidade e a componente z do momento angular total \mathbf{J} são descritos por dois números quânticos j e m_j que são frutos dos números quânticos m_l e m_s [17]:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (2.10)$$

$$J_z = m_j\hbar \quad (2.11)$$

onde:

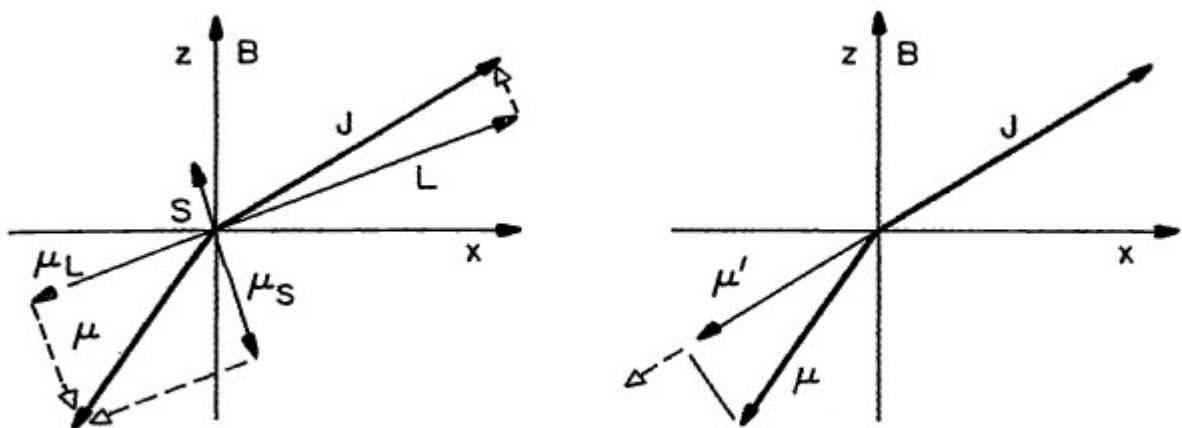
$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

$$j = l + 1/2, l - 1/2$$

Os valores do número quântico J para um átomo podem ser inteiros ou semi-inteiros e os possíveis valores estão em um intervalo entre $J = 1/2$ e $J \rightarrow \infty$. Para $J = 1/2$, corresponde a um estado de puro spin sem contribuição do momento angular orbital. Outro caso seria $J \rightarrow \infty$, correspondendo a infinitas orientações para o momento angular total. Essa configuração é equivalente a uma distribuição clássica [18].

Esse acoplamento faz com que cada momento magnético contribua com uma parcela diferente para J . O momento angular total \mathbf{J} é conservado e como g_l e g_s possuem valores distintos, os momentos magnéticos orbital e de spin cooperam com pesos diferentes para um momento magnético total $\boldsymbol{\mu}$. Em geral, $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$ não é colinear com \mathbf{J} . Isso acontece por que \mathbf{L} e \mathbf{S} são acoplados e suas projeções são fixas sobre \mathbf{J} e o mesmo acontece para $\boldsymbol{\mu}_l$ e $\boldsymbol{\mu}_s$ que também possuem projeções sobre \mathbf{J} . Tudo o que pode ser medido é a componente de $\boldsymbol{\mu}$ sobre \mathbf{J} , indicado como $\boldsymbol{\mu}'$ na figura 3 [19].

Figura 3 – Diagrama do acoplamento entre \mathbf{L} e \mathbf{S} e do acoplamento entre \mathbf{J} e $\boldsymbol{\mu}$ resultando na componente $\boldsymbol{\mu}'$ do momento magnético.



Fonte: adaptada de O, Handley (2000) [19].

A relação para o momento angular total e o momento de dipolo magnético total é [14]:

$$\mu_J = g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$$

onde

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.12)$$

é o fator g de Landé para um elétron desemparelhado. É evidente que, se $s = 0 \rightarrow g = g_l = 1$, resultada apenas em contribuição do momento angular orbital. Se $l = 0 \rightarrow g = g_s = 2$, o resultado é uma contribuição apenas de momento angular de spin [17]. A mudança do fator g ocorre indiretamente através da interação magnética entre o momento magnético de spin e o momento magnético orbital. Essa interação, faz do fator g um parâmetro importante em ressonância magnética eletrônica [20].

2.3 Grandezas magnéticas

Materiais magnéticos exibem comportamentos distintos na presença de um campo magnético. Tais comportamentos são vistos através de mudanças no próprio campo na vizinhança dos materiais. Por exemplo, um ímã cria um campo magnético no espaço ao seu redor; uma corrente elétrica também cria um campo magnético. A grandeza física que retrata o efeito de um ímã ou uma corrente em sua vizinhança é a indução magnética, ou densidade de fluxo magnético \mathbf{B} [14]. Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares, reagirão de forma a gerar um campo de indução próprio que provocará uma alteração no campo original [17]. O efeito de um campo magnético pode ser descrito pela indução (ou densidade de fluxo) \mathbf{B} ou pela intensidade de campo magnético \mathbf{H} , podendo ser escrito como [14]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.13)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, \mathbf{M} a magnetização e \mathbf{H} é a intensidade de campo magnético. A indução magnética é formada por duas contribuições para um meio material: uma que surge do campo magnético \mathbf{H} e outra relacionada a magnetização \mathbf{M} [14, 17].

A magnetização é por definição a soma dos momentos magnéticos de dipolo em um volume V , dividido por esse volume [16]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (2.14)$$

Em alguns materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização é proporcional a \mathbf{H} , traduzida como:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.15)$$

onde a grandeza adimensional χ é chamada de susceptibilidade magnética [17]. A susceptibilidade magnética pode ser entendida como a medida da resposta magnética de um meio

sob a ação de um campo magnético de intensidade \mathbf{H} [14]. Por fim, podemos expressar a magnetização em termos de χ e \mathbf{B} [17]:

$$\mathbf{M} = \frac{\chi \mathbf{B}}{\mu_0 (1 + \chi)} \quad (2.16)$$

A tabela 1 apresenta algumas grandezas magnéticas citadas nessa seção. A tabela 1 apresenta também fatores de conversão necessários para converter as grandezas do sistema CGS para o SI.

Tabela 1 – Tabela de algumas grandezas magnéticas e suas unidades e seus fatores de conversão.

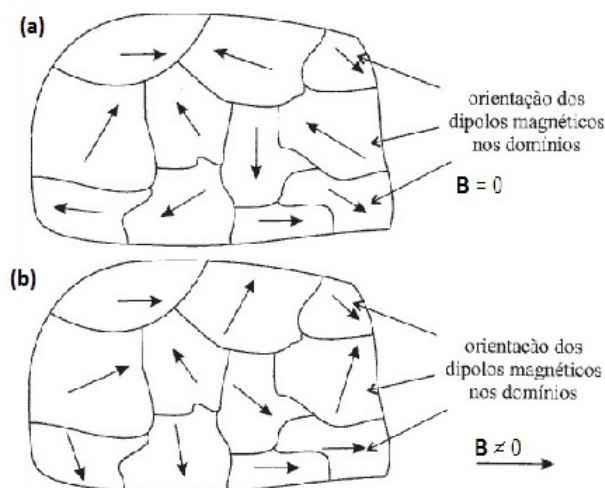
Grandeza	Símbolo	CGS	SI	Fator de Conversão
Indução magnética	\mathbf{B}	G	T	10^{-4}
Intensidade de campo magnético	\mathbf{H}	Oe	A/m	$10^3/4\pi$
Magnetização	\mathbf{M}	erg/Gm^{-3}	A/m	10^3

Fonte: adaptada de Guimarães (2009) [21].

2.4 Domínios magnéticos

Um material magnético é formado por regiões ordenadas, chamadas domínios magnéticos, no interior dos quais a magnetização aponta ao longo do mesmo sentido. Na ausência de um campo magnético externo, a orientação dos momentos magnéticos associados aos domínios como um todo é aleatória, conforme mostra a figura 4 (a). A aplicação de um campo magnético externo provoca uma alteração na estrutura de tais domínios, fazendo surgir uma orientação dos dipolos magnéticos no sentido e direção do campo magnético externo, como mostra a figura 4 (b) [14].

Figura 4 – Orientação dos dipolos magnéticos (a) sem o campo magnético externo \mathbf{B} e (b) com o campo magnético externo \mathbf{B} .



Fonte: adaptada de Machado (2000) [16].

O surgimento dos domínios afeta a energia magnetostática, que representa, a grosso modo, a energia de um material magnetizado, na ausência de um campo aplicado [14]. Conforme o número de domínios aumenta, a energia magnetostática também aumenta, até um certo limite. Quando o tamanho da partícula composta por átomos magnéticos é pequena o suficiente, a energia necessária para criar um novo domínio magnético é maior do que a energia necessária para mantê-la como um único domínio [22, 21]. Dessa forma temos o surgimento de partículas monodomínio. Nesse estado a partícula não possui mais uma parede de domínio, mas sim um núcleo uniformemente magnetizado com um super momento congelado em uma direção preferencial [23]. A tabela 2 mostra o diâmetro crítico (D_S) estimado para a formação de uma partícula monodomínio esférica para diferentes materiais magnéticos.

Tabela 2 – Diâmetro crítico estimado para partículas esféricas para diferentes materiais.

Material	Diâmetro Crítico (D_S)(nm)
Fe_3O_4	12,4
CrO_2	180
$MnBi$	480
$Nd_2Fe_{14}B$	210
$SmCo_5$	1170
Sm_2Fe_{17}	420
$FePt$	340
$BaFe_{12}O_{19}$	62

Fonte: adaptada de Guimarães (2009) [21].

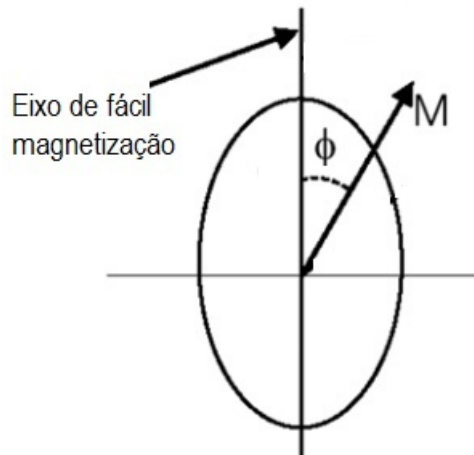
2.5 Anisotropia magnética

A anisotropia é o termo designado quando as propriedades de um sistema são funções de uma determinada direção [19]. A anisotropia magnética é a preferência que um material apresenta por se magnetizar em uma determinada direção [24]. A energia de materiais magneticamente ordenados está relacionada com a direção relativa de magnetização e os eixos estruturais do material. Para o caso mais simples, um sólido possui um eixo no qual a energia é mínima. A anisotropia magnética é constituída de vários parâmetros, como a forma do material, simetria do cristal, stress ou uma direção de ordenamento de pares atômicos [19]. Uma boa aproximação, é considerar que a anisotropia é função somente de um ângulo θ entre a magnetização e um dado eixo onde a energia é mínima, que usualmente chamamos de eixo de fácil magnetização [21] como na figura 5. Geralmente, a tendência por se magnetizar ao longo de um eixo de fácil magnetização é representada pela densidade de energia:

$$E_A = K_A \sin^2 \Phi \quad (2.17)$$

onde K_A é a constante de anisotropia e Φ o ângulo entre \mathbf{M} e o eixo de fácil magnetização [13].

Figura 5 – Representação do eixo de fácil magnetização em um domínio magnético sujeito a um campo aplicado \mathbf{B} .

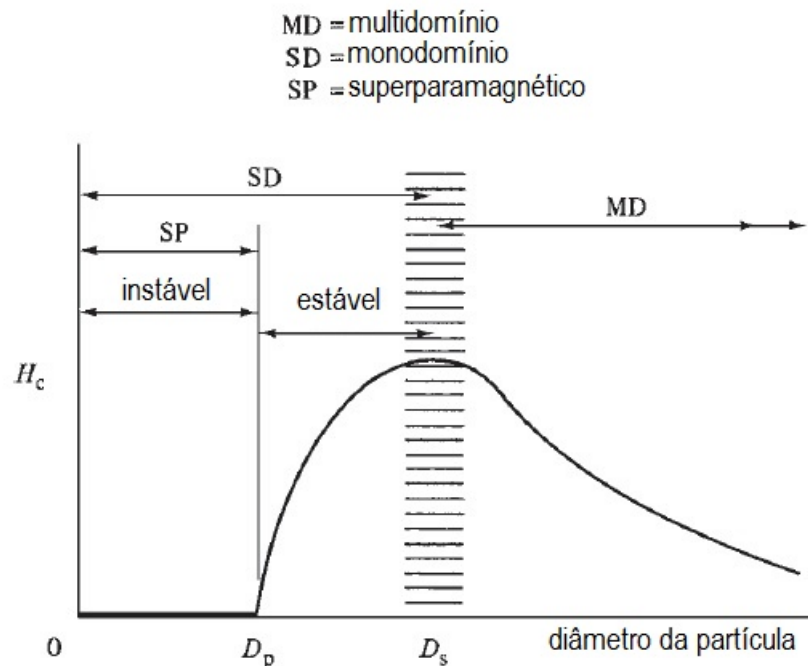


Fonte: adaptada de Coey (2010) [13].

2.6 Superparamagnetismo

Domínios magnéticos são formados porque sua existência reduz a energia magnetostática [14]. A figura 6 representa a relação do diâmetro de uma partícula com o campo coercitivo H_C . Para partículas com diâmetro maior que D_S temos a configuração de multidomínios com um determinado H_C . Porém, quando uma partícula composta por átomos magnéticos é pequena o suficiente e a energia imposta para a criação de um novo domínio magnético é maior que a energia necessária para mantê-la como um único domínio, temos o surgimento de uma partícula monodomínio. Rotulamos o diâmetro desse monodomínio como D_S e nesse intervalo de diâmetro, a coercitividade alcança seu valor máximo na figura 6. Podemos diminuir ainda mais o tamanho da partícula e com isso a coercitividade começa a diminuir devido a flutuações térmicas, até um certo diâmetro D_p , onde abaixo desse valor a coercitividade é nula [18, 25].

Figura 6 – Relação entre o campo coercitivo e o diâmetro de uma partícula.



Fonte: adaptada de Cullity (2011) [18].

Sistemas com partículas não interagentes (momento magnético das partículas são independentes) e com diâmetro abaixo de D_p , são chamados de sistemas superparamagnéticos (SPM). Esse termo é uma analogia ao paramagnetismo, pois sistemas superparamagnéticos são caracterizados pela instabilidade na magnetização devido a agitações térmicas. Partículas superparamagnéticas possuem um momento magnético muito intenso [18, 25].

Em partículas monodomínios ferromagnéticas, a magnetização está paralela ou antiparalelamente ao eixo de fácil magnetização e isso ocorre devido a diferentes contribuições de anisotropia. Em um conjunto de partículas monodomínio, não interagentes, a sua energia de anisotropia é proporcional, em primeira aproximação, ao seu volume. A barreira de energia será:

$$\Delta E_A = KV \quad (2.18)$$

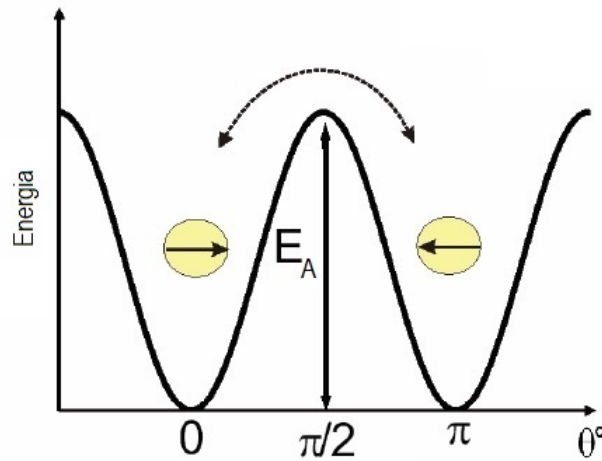
onde K é a constante de anisotropia e V é o volume da partícula. Essa barreira de energia separa a direção de fácil magnetização, correspondendo a dois estados de mínima energia (figura 7). Essa barreira compete, análogo ao paramagnetismo, com a energia térmica do sistema, dada por:

$$E_T = K_B T \quad (2.19)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Se a energia térmica é maior que a barreira de energia ($K_B T > KV$), o momento magnético da partícula pode rotacionar livremente. Porém, se a energia térmica é menor que a barreira de energia

($K_B T < KV$), o momento magnético da partícula permanece bloqueado não podendo mudar sua direção [23, 25].

Figura 7 – Relação entre energia e os eixos de fácil magnetização.



Fonte: adaptada de Bedanta e KleeMann (2008) [25].

Em partículas com multidomínios para magnetizar ou desmagnetizar a partícula basta aplicar um campo magnético sobre a mesma movendo as paredes de domínio. Em partículas monodomínio fixas espacialmente, a forma de mudar a sua magnetização é aplicando um campo magnético que supere a barreira de energia, ocasionando uma rotação coerente dos momentos magnéticos dentro da partícula. Tais momentos magnéticos estão fortemente acoplados formando um super momento magnético [23].

Em sistemas superparamagnéticos existe um tempo de relaxação dada pela expressão de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{K_B T}} \quad (2.20)$$

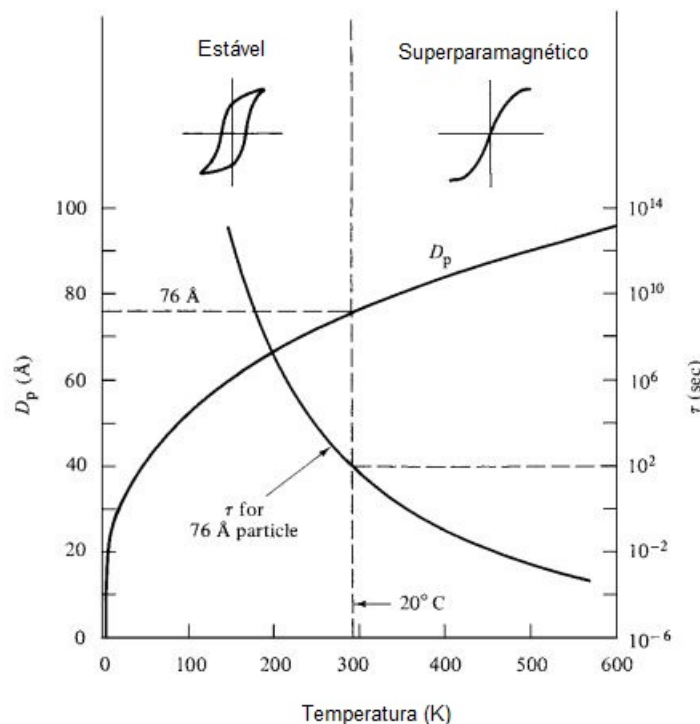
onde $\tau_0 \sim 10^{-10} s$ é inversamente proporcional a frequência de tentativas de mudança do momento magnético da partícula. As flutuações na magnetização diminuem conforme o sistema é resfriado, o que implica que as partículas possuem um tempo de relaxação longo. Em relação a um determinado tempo de medida experimental τ_m , como a relaxação é lenta, temos que $\tau > \tau_m$. Essa configuração faz o sistema parecer estar estático com relação ao tempo de medida. Porém, se a partícula relaxa rápido, comparado com o tempo de medida, $\tau < \tau_m$, nesse caso observamos uma magnetização. A temperatura que separa esses dois regimes é chamada de temperatura de bloqueio T_B . O comportamento magnético da partícula é caracterizado, principalmente, por T_B , abaixo do qual os momentos magnéticos das partículas estão congelados no tempo de escala de medida τ_m [25]. Logo, se $\tau < \tau_m$ estamos no regime superparamagnético (instável ou desbloqueado) e se $\tau > \tau_m$ estamos no regime bloqueado (estável) [21].

Com isso, através da equação 2.20 vemos que o comportamento magnético desses sistemas dependem também do tempo de medida. Para técnicas macroscópicas como medidas de magnetização, temos que $\tau_m = 100$ s. Por outro lado, medidas microscópicas, como Mössbauer ou Ressonância Magnética Nuclear temos um intervalo entre $10^{-9} - 10^{-7}$ s para o tempo de medida experimental [21]. Para o caso específico de Ressonância Magnética Eletrônica (EMR), temos $\tau_m = 10^{-9}$ s [26].

Um comportamento característico de sistemas superparamagnéticos não interagentes é a ausência de histerese para curvas de magnetização. Para sistemas como esse, onde o diâmetro da partícula é menor que D_p , o campo coercitivo é nulo [18].

A figura 8 apresenta duas curvas relacionando temperatura, tempo de medida (τ) e diâmetro crítico (D_p) para partículas esféricas de cobalto. De acordo com a primeira curva da figura 8, a variação de D_p com a temperatura, mostra que 20°C é a temperatura de bloqueio para partículas com diâmetro de 76Å . Acima dessa temperatura, as partículas desse tamanho possuem energia térmica suficiente para serem superparamagnéticas, enquanto que abaixo dessa temperatura as partículas são estáveis e apresentam histerese [18].

Figura 8 – Relação entre temperatura, tempo de medida (τ) e diâmetro crítico (D_p) para partículas esféricas de cobalto.



Fonte: adaptada de Cullity (2011) [18].

A outra curva da figura 8 mostra que o tempo de relaxação para partículas com esse diâmetro é de 100 s para uma temperatura de 20°C [18].

2.6.1 Interações em Sistemas Superparamagnéticos

Nos parágrafos acima sempre nos referimos a sistemas sem interações entre partículas, o que geralmente é feito distribuindo as partículas em uma matriz diamagnética ou diminuindo a distância média entre elas. Contudo, em sistemas concentrados, as partículas estão próximas umas das outras de modo que interações entre elas não podem mais serem desprezadas. Essas interações afetam as propriedades magnéticas macroscópicas do sistema [22].

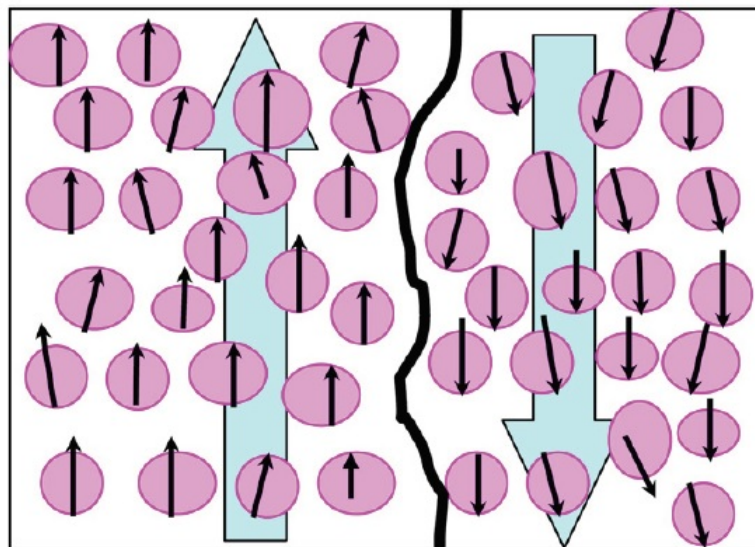
Um grande número de estudos evidenciando o importante papel dessas interações magnéticas nas propriedades físicas macroscópicas dando origem a comportamentos tipo *spin glass*, mudanças na temperatura de bloqueio, existência de uma pequena histerese em sistemas superparamagnéticos e uma mudança na coercitividade com a concentração das partículas [22].

Em sistemas magnéticos desse tipo existem diferentes tipos de interações entre as partículas, como por exemplo as interações dipolares [18]. A identificação e caracterização de tais interações é muito difícil devido a diversos efeitos de interações combinados, forma das partículas, larga distribuição de tamanho e eixos de anisotropia. Com tantas dificuldades, diferentes aproximações fenomenológicas tem sido propostas para descrever tais sistemas. Em alguns sistemas onde existem uma grande concentração de partículas, as mesmas chegam a se tocar, alterando ainda mais as propriedades magnéticas do sistema [22].

Em determinadas situações, temos o surgimento de um ordenamento ferromagnético entre as partículas. Define-se um estado ferromagnético de um conjunto de partículas como superferromagnetismo. Consequentemente, um domínio superferromagnético é um domínio ferromagnético, onde o momento magnético atômico agora é um “supermomento” de partículas individuais [22, 25].

A figura 9 ilustra um sistema superferromagnético. As setas pretas, dentro das partículas, representam os intensos momentos magnéticos. A linha intensa que separa as duas regiões retratam uma parede de domínio. As duas setas azuis representam a direção média da magnetização e a magnitude da magnetização dentro de cada domínio.

Figura 9 – Representação de um sistema superferromagnético formado por partículas possuindo um “supermomento”.



Fonte: Bedanta e Kleemann (2008) [25].

O termo superferromagnetismo foi primeiro introduzido por MØrup em 1983 quando estudava microcristais de goethita por Espectroscopia Mössbauer. Esse conceito explica parcialmente alguns comportamentos observados em sistemas com grande concentração de partículas, porém não explica todos os comportamentos observados experimentalmente [22].

2.7 Magnetita

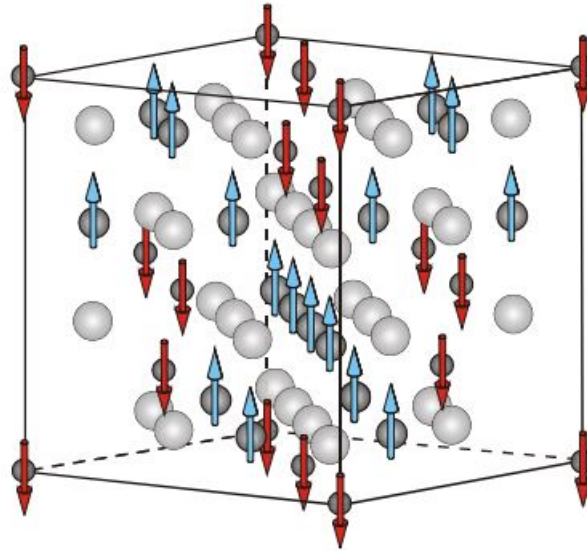
A magnetita (Fe_3O_4) foi o material responsável pelo começo da história do magnetismo, sendo o primeiro material magnético conhecido pelo homem. Os detalhes principais da magnetita foram estabelecidos em 1915 sendo o primeiro mineral a ser empregado a difração de raios X [27, 18].

A magnetita é um óxido magnético formado por íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , com uma estrutura espinélio invertida [28]. Esse tipo de estrutura pode ser representada pela relação genérica $B[AB]X_4$, onde X representa um ânion e A e B cátions [29]. Para a magnetita $X = O$, $A = Fe^{2+}$ e $B = Fe^{3+}$, onde os íons de Fe^{3+} ocupam ambos os sítios octaédricos e tetraédricos e Fe^{2+} apenas o sítio octaédrico. Abaixo da temperatura de Curie, T_C (~ 850 K), esses dois sítios estão acoplados antiparalelamente, de modo que os íons Fe^{3+} presentes nos sítios octaédrico e tetraédrico se cancelam, resultando apenas nos íons Fe^{2+} , originando um ordenamento ferrimagnético [30, 27]. A sua estequiometria é de $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,5$, porém geralmente ocorre uma falta de Fe^{3+} nos sítios, resultando em um óxido não estequiométrico [27].

A sua unidade celular é do tipo face cúbica centrada com um parâmetro de rede da ordem de 0,839 nm. A figura 10 mostra a célula unitária da magnetita. Ela possui 32

ânions de O^{2-} (esferas cinza claro) e 24 cátions de Ferro (esferas cinza escuro). Os 8 íons de Fe^{3+} ocupando o sítio tetraédrico (setas apontadas para baixo) e 16 íons de ferro ocupando o sítio octaédrico em uma mistura de 8 íons Fe^{3+} e 8 íons Fe^{2+} alinhados na direção oposta (setas apontadas para cima) [31, 27].

Figura 10 – Ilustração de uma célula unitária de Fe_3O_4 .

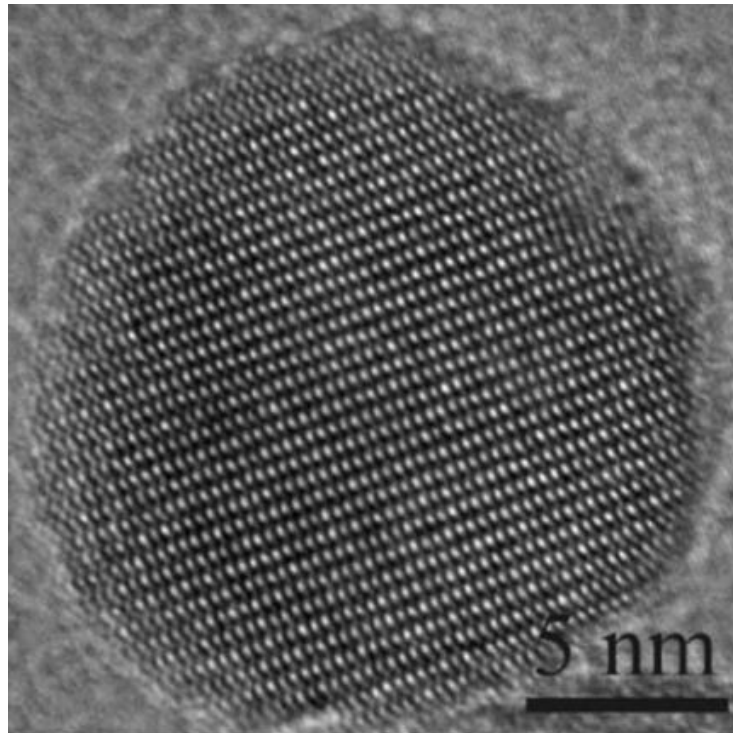


Fonte: Adaptada de Zaliznyak (2007) [31].

A magnetita sofre uma transição de fase por volta de 120K chamada de Transição de Verwey (T_V). Essa transição provoca, principalmente, uma mudança na condutividade elétrica e em sua estrutura cristalina. Acima de T_V a condutividade elétrica é fruto de um pulso contínuo entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio octaédrico na rede cúbica. Abaixo de T_V esse pulso cessa devido ao arranjo ordenado do Fe^{2+} e Fe^{3+} resultando em uma estrutura monoclinica [32].

A magnetita possui uma magnetização de saturação por volta de 480 emu/cm³ e cristais monodomínio possuem uma anisotropia de forma com o eixo de fácil magnetização na direção [111] [27, 33]. A figura 11 mostra uma nanopartícula de magnetita de aproximadamente 18 nm obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Figura 11 – Nanopartículas de magnetita de ~ 18 nm obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.



Fonte: Guimarães (2009) [21].

A síntese da magnetita resulta em cristais de coloração preta muitas vezes menores que 100 nm e podem muitas vezes oxidar durante ou depois da síntese [34]. A magnetita é facilmente oxidada pelo ar tornando-se maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). Em cristais muito fino a magnetita também sofre uma mudança em sua cor de preta para marrom, também característico de maghemita [27].

Dentre as sínteses que existem na literatura, a coprecipitação é um método mais usado. Pode ser preparada em soluções aquosas pela coprecipitação de sais de Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre condições alcalinas a temperatura ambiente ou a altas temperaturas com a proteção de um gás inerte. Vários fatores experimentais podem influenciar na síntese como o tipo de sal de ferro utilizado, a razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} , a temperatura da reação, o valor do pH e a força iônica do meio [35].

O tamanho da partícula, forma e composição podem ser controladas por condições experimentais como razão molar do reagente e temperatura da síntese. A magnetita precipita com pH entre 8 a 14 com uma razão estequiométrica 2 : 1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) em um ambiente não oxidável [35].

3 Técnicas Espectroscópicas

3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais comuns para se estudar a estrutura cristalina. Em um determinado material, átomos de uma estrutura cristalina produzem uma rede de difração. A difração ocorre quando ondas de raios X incidem nessa rede produzindo um padrão de interferência. O fenômeno só ocorre se o comprimento de onda for da ordem das distâncias interatômicas do cristal [36].

Existe uma condição necessária para que um feixe de raios X seja espalhado por um cristal, essa condição é dada pela Lei de Bragg, sendo escrita como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro denominado de ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X incidente, d é a distância entre dois planos paralelos do cristal e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico.

Para um feixe incidente em uma rede cristalina com planos uniformes, considerando λ e d fixos, ocorre difração em diversos ângulos conferindo diferentes ordens de difração. Como na rede cristalina os átomos estão arranados de forma periódica, os feixes de raios X difratados espalham-se com uma relação de fase definida. Isso provoca interferências construtivas e destrutivas formando um padrão de difração. Segundo a Lei de Bragg, interferências construtivas possuem ângulos de incidência específicos para cada material [36, 37]. Dessa forma, a técnica de difração de raios X se torna útil para revelar detalhes da estrutura interna de um material de uma forma indireta [38].

3.2 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise morfológica e estrutural da superfície de um material, possibilitando ainda a realização de microanálise dos elementos químicos presentes na amostra. O MEV utiliza-se de um feixe de elétrons colimado, que varre a amostra de ponto a ponto, interagindo com o material gerando diversos tipos de sinais, dentre os quais são comumente utilizados os elétrons secundários, os retroespalhados e os raios X característicos. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição. Os raios X característicos fornecem informação composicional do material em cada ponto da varredura. Deste modo, podem ser utilizados para análise

composicional pontual, além de permitir uma avaliação de perfis de composição e formação de imagens de mapeamento dos elementos químicos presentes [39].

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET) uma fonte de elétrons produz um feixe de alta energia permitindo a caracterização estrutural e química dos materiais em escala atômica. Dos diversos sinais que são gerados na interação do feixe de elétrons com a amostra, são utilizados o feixe transmitido, os difratados e os raios X característicos. No modo difração, os elétrons que atravessam a amostra, não-difratados ou difratados pela rede cristalina do material, são utilizados para a obtenção das imagens [39].

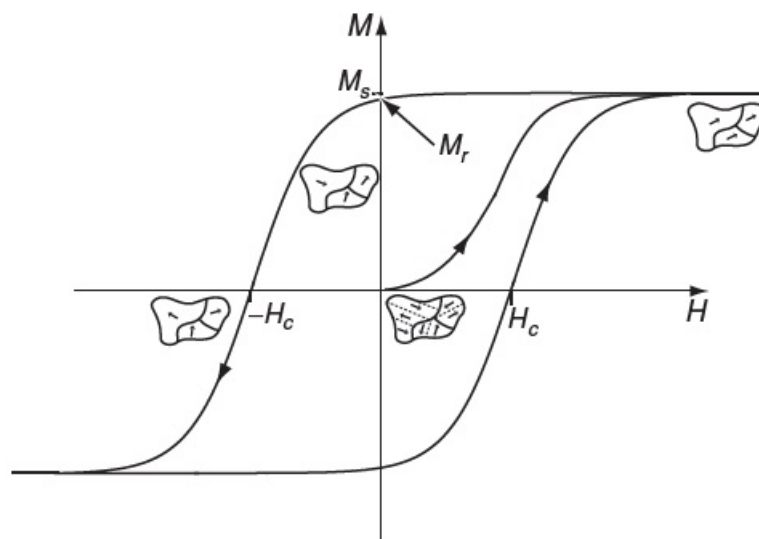
Com a técnica de MET pode-se obter imagens de diferentes formas. Utilizando o feixe transmitido é obtida uma imagem no modo campo claro. Contudo, se for selecionado um dos feixes difratados pela amostra é obtida uma imagem no modo campo escuro. Um terceiro modo de captura é obtido varrendo-se a amostra (STEM) onde o feixe incidente é convergido formando um *spot* da ordem de poucos nanômetros [39].

3.3 Curvas de Magnetização

Quando se aplica um campo magnético a um material e, simultaneamente, medimos sua magnetização, obtemos uma relação entre essas duas grandezas. Esse diagrama, chamado de curva de magnetização, fornece informações sobre as propriedades magnéticas do material. Cada tipo de ordenamento magnético apresenta uma determinada curva de magnetização. Por exemplo, um material ferromagnético exibe uma resposta não linear de \mathbf{M} quando exposto ao campo magnético. Essa resposta corresponde ao loop de histerese [13, 14].

A figura 12 mostra uma curva de magnetização para um material ferromagnético. Vale lembrar que para esse tipo de análise, usaremos o campo \mathbf{H} , pois \mathbf{M} e \mathbf{H} possuem as mesmas unidades. De acordo com a figura 12, se \mathbf{H} cresce muito, a magnetização aumenta e depois satura em um determinado valor, que chamaremos de magnetização de saturação (\mathbf{M}_s), nesse estado todos os momentos magnéticos do material estão alinhados na direção do campo \mathbf{H} . Quando o campo é reduzido para zero, o material magnético possui ainda uma magnetização, essa magnetização é chamada de magnetização remanescente \mathbf{M}_r . O campo magnético necessário para reduzir a magnetização para zero é chamado de campo coercitivo \mathbf{H}_c [40].

Figura 12 – Curva de magnetização de um material ferromagnético.



Fonte: Coey (2010) [13].

A curva de $M \times H$ é diferente para cada tipo de material, sendo possível caracterizar um material e subtrair informações do seu comportamento magnético através dessas curvas.

3.4 Espectroscopia Mössbauer

Espectroscopia Mössbauer é o nome dado a técnica que estuda a absorção de raios γ por núcleos atômicos. A técnica se baseia no Efeito Mössbauer onde temos a transição de um núcleo atômico do estado excitado para o estado fundamental, emitindo um raio γ que é absorvido por um outro núcleo. O núcleo receptor, que encontra-se no estado fundamental, sofrerá uma transição para um estado excitado, semelhante ao estado inicial do núcleo emissor [41].

A energia do raio γ decorre de vários fatores como por exemplo o estado da ligação do átomo que contém o núcleo emissor. Já a absorção do raio γ deriva de fatores como o movimento relativo dos núcleos absorvedor e emissor. Logo, a ressonância entre absorção e emissão ocorre apenas em condições particulares [41].

O espectro de Mössbauer é formado movendo-se a fonte de raios γ e medindo a absorção nuclear ressonante como função da energia. A energia do raio γ que coincidir com a energia de excitação do núcleo absorvedor resultará em uma linha no espectro [42].

A posição e o número de máximos de absorção são determinados por interações hiperfinas entre o núcleo ressonante e os elétrons que o circulam. As principais interações hiperfinas são: deslocamento isomérico (δ) que corresponde ao deslocamento do valor da energia para a qual ocorre a absorção ressonante, o desdobramento quadrupolar (Δ)

que ocasiona um desdobramento do espectro em duas linhas espectrais e o desdobramento magnético (B_{hf}) que provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas que depende do spin nuclear [27].

3.5 Ressonância Magnética Eletrônica

O efeito de absorção ressonante da radiação eletromagnética de um sistema magnético é muitas vezes conhecida como ressonância paramagnética, ressonância de spin eletrônico ou ressonância paramagnética eletrônica. O termo ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi introduzido para levar em conta contribuições do momento angular orbital assim como o de spin. O termo Ressonância Eletrônica de Spin (ESR) é usado na maioria dos casos onde a absorção esta ligada principalmente ao momento angular de spin eletrônico. O termo ressonância magnética eletrônica (EMR) é uma alternativa também [43]. Vamos usar o termo EMR para designar todos os fenômenos observados pela técnica.

Um momento de dipolo magnético μ sujeito a um campo magnético externo \mathbf{B} , na direção z por exemplo, sofrerá um torque que tenderá a orientar o dipolo com o campo e associado ao torque, surgirá uma energia potencial de orientação [17]. Como as energias são quantizadas, o estado de menor energia é quando μ esta paralelo ao campo \mathbf{B} e o estado de maior energia quando μ esta antiparalelo a \mathbf{B} . Esses estados são designados pela projeção da componente do momento angular na direção do campo [44].

A energia de interação entre dipolo e campo magnético é dada por:

$$E = g\mu_B m_S B \quad (3.2)$$

para os dois valores de m_S temos:

$$m_S = +1/2 \rightarrow E_+ = (+1/2) g\mu_B B \quad (3.3)$$

$$m_S = -1/2 \rightarrow E_- = (-1/2) g\mu_B B \quad (3.4)$$

para spin up e spin down respectivamente.

A diferença entre esses dois níveis será:

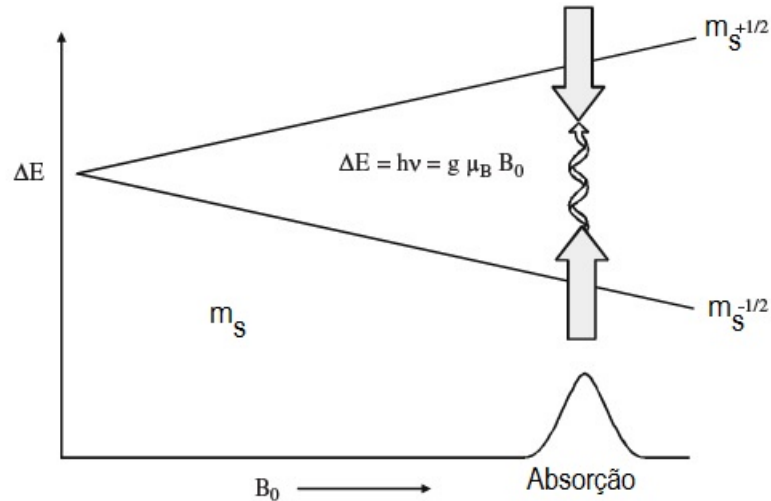
$$\Delta E = g\mu_B B \quad (3.5)$$

que é a diferença de energia da interação de um elétron desemparelhado com o campo magnético, chamado de efeito Zeeman. Pode acontecer transições entre esses dois níveis, isto é, inversões de spin que obedecem a seguinte regra de seleção $\Delta m_S = \pm 1$. Essas transições podem ser induzidas através de uma radiação eletromagnética incidente, perpendicular ao campo magnético externo \mathbf{B} [45]. A condição necessária é que a energia da radiação seja exatamente igual a separação entre os níveis de energia dada pela equação 3.5, ou seja:

$$g\mu_B B_0 = h\nu \quad (3.6)$$

essa relação é chamada de condição de ressonância, onde B_0 é o campo magnético de ressonância. Satisfeita a equação 3.6, temos então um sinal de EMR [43, 44]. A figura 13 ilustra a situação descrita acima.

Figura 13 – Condição de ressonância para geração de um sinal de EMR.



Fonte: adaptada de Eaton et al. (2010) [44]

O sinal de EMR geralmente é expresso como sendo a primeira derivada da curva do sinal de absorção. A forma da linha é determinada pelo tipo de interação entre o sistema de spin e o ambiente, enquanto que a largura depende da intensidade da interação e do tempo de relaxação. A forma da linha pode ser do tipo Lorentziana ou Gaussiana podendo ser estimada por meio da relação [46]:

$$R = \frac{\Delta B_{1/2}}{\Delta B_{pp}}$$

$$R = 1,117 \rightarrow \text{Gaussiana}$$

$$R = 1,732 \rightarrow \text{Lorentziana}$$

onde $\Delta B_{1/2}$ é a largura de linha a meia altura e ΔB_{pp} a largura de linha pico a pico.

O fator g de um sinal de EMR é um parâmetro fundamental no quesito de identificação do ambiente eletrônico, pois elétrons desemparelhados em diferentes ambientes possuem diferentes valores de fator g . Uma das maneiras de se determinar um fator g desconhecido em uma amostra, trata-se de utilizar um sinal padrão com fator g conhecido [20, 47]. Por último, a intensidade do sinal de EMR representada a intensidade integrada, que corresponde a área abaixo da curva de absorção. A intensidade integrada do sinal é proporcional a concentração de elétrons desemparelhados na amostra [44].

Uma consideração a ser feita é que o fenômeno de ressonância magnética não se limita apenas a sistemas paramagnéticos. A descrição teórica e experimental para outros tipos de ordenamentos, como ferromagnético e antiferromagnético, são uma extensão

das considerações feitas para a ressonância paramagnética. A principal diferença está na presença de intensos campos internos devido ao acoplamento de troca entre os íons magnéticos. Logo, podemos imaginar uma situação experimental onde o campo de ressonância é uma composição do campo aplicado com campos internos [48].

3.5.1 Ressonância Magnética Eletrônica em Nanopartículas

Materiais na escala nanométrica demonstram diferentes comportamentos, onde a redução de escala leva a fortes mudanças nas propriedades macroscópicas. A principal razão está vinculada a quantidade de átomos na superfície comparada com a quantidade de átomos no núcleo de uma partícula. Em materiais ordenados magneticamente esses comportamentos envolvem mudanças de partículas multidomínio para monodomínio, comprimento das paredes de domínio e decréscimo na energia de anisotropia levando ao fenômeno de superparamagnetismo [49].

Um grande número de experimentos de ressonância foram feitos nos últimos anos utilizando nanopartículas magnéticas. Via de regra, as nanopartículas são depositadas em uma matriz sólida ou líquida, com o objetivo de diminuir a interação entre elas. Os principais trabalhos investigam efeitos de variações térmicas, interações entre nanopartículas e tamanho.

Contudo, existe uma dificuldade em interpretar um espectro de ressonância desse tipo, pois o mesmo é parametrizado. O campo de ressonância inclui diversas contribuições anisotrópicas que dependem da forma da nanopartícula e de sua natureza física. Um inconveniente maior acontece em sistemas onde as nanopartículas estão desordenadas e consequentemente orientadas aleatoriamente, resultando em um alargamento do espectro. A forma do espectro é resultado de uma superposição de várias contribuições individuais de nanopartículas, cada uma cooperando de uma forma diferente. É de se esperar que tantas variáveis resulte em uma concordância muito pobre entre modelos teóricos e resultados experimentais [23, 50].

Os primeiros trabalhos de ressonância magnética em sistemas superparamagnéticos apareceram a partir da segunda metade do século XX. Destaca-se o trabalho de Sharma e Waldner (1977) [51] que utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas em diferentes líquidos, concluíram que os espectros de ressonância, a temperatura ambiente, eram composto por duas linhas padrões, onde uma ampla linha foi atribuída a uma ressonância ferromagnética e uma outra linha estreita atribuída a partículas superparamagnéticas. Verificaram também que quando existia aglomeração das nanopartículas, a linha estreita desaparecia do espectro de ressonância.

Em sistemas consistindo de spins isolados ou alguns spins interagindo a ressonância magnética eletrônica é considerada como uma aproximação quântica com transições ressonantes entre níveis de energia associadas com spins. A hamiltoniana que

descreve esse sistema é:

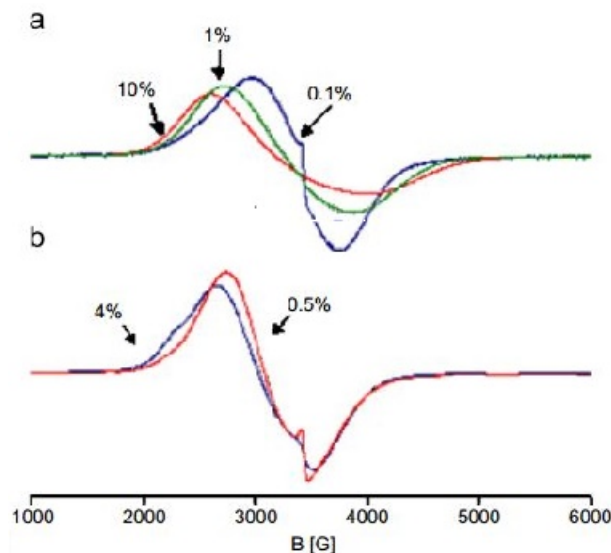
$$\mathcal{H} = -\mu_B \sum_i \mathbf{H} g \mathbf{S}_i + J \sum_{i < j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i \left(D S_{z(i)}^2 + E \left(S_{x(i)}^2 - S_{y(i)}^2 \right) \right) + H_1 \quad (3.7)$$

onde J é a integral de troca isotrópica, D e E são constante anisotrópicas e H_1 inclui termos de interações hiperfina, interações dipolo-dipolo e interações spin-rede. A equação 3.7 descreve múltiplos níveis de energia para um sistema de alguns spins interagindo e um típico espectro de EMR pode consistir de um grande número de linhas estreitas [52].

Por outro lado, sistemas consistindo de um grande número de spins acoplados por uma forte interação de troca, como um sistema ferromagnético, o movimento da magnetização desses domínios ferromagnéticos podem ser descritos por uma aproximação clássica. O espectro típico desses sistemas consiste de uma ampla linha larga com uma forma aproximadamente Lorentziana [52].

Noginov et al. (2008) [52] apresentou um trabalho sobre a concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 em matrizes sólidas e líquidas. A figura 14 mostra o espectro obtido pelos autores. O sinal observado de EMR consiste de um sistema de nanopartículas formado por uma ampla linha de ressonância e uma linha estreita. A medida que a concentração de Fe_3O_4 aumenta, a linha estreita desaparece restando apenas uma ampla linha de ressonância no espectro.

Figura 14 – Sinal de EMR com diferentes concentrações de Fe_3O_4 em (a) matriz sólida e (b) matriz líquida.



Fonte: adaptada de Noginov et al. (2008) [52]

Segundo os autores, a ampla linha é devido a partículas no estado bloqueado e a linha estreita a partículas no estado superparamagnético. A linha estreita fica mais evidente em sistemas bem diluídos. Esse comportamento segundo os autores pode ser atribuído a um conjunto de partículas não interagentes. Interações dipolares entre partículas

causa um alargamento de ambas as linhas e um deslocamento do campo de ressonância, o que é visto nas amostras com maiores concentrações de Fe_3O_4 [52]. Vários outros trabalhos constam na literatura sobre a influência de tamanho e concentração das nanopartículas no espectro de ressonância magnética [53, 54].

Um conjunto de nanopartículas magnéticas contendo centenas de spins são sistemas que produzem um espectro com uma ampla linha característica de uma ressonância ferromagnética e uma linha estreita atribuída a uma ressonância superparamagnética [52].

4 Metodologia

4.1 Preparação das Amostras

O polímero utilizado nesse trabalho é a poliamida 6.6. A poliamida 6.6 é de origem reciclada e foi confeccionada no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) através de uma técnica que engloba a reciclagem de retraços têxteis (Patente Requerida BR 10 2013 032157 5). O produto final consiste da poliamida 6.6 reciclada em pó que será denominada por RP nesse trabalho.

A produção das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram feitas de acordo com uma adaptação a metodologia proposta por Xie e Ma (2009) [55]. Uma porção de 2,78 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 5,4 g de $FeCl_3 \cdot 7H_2O$ (relação molar 1 : 2) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada com a concentração final de 0,3 mol/L de ferro. Em seguida NH_4OH foi adicionado lentamente a solução a 25°C sob vigorosa agitação até atingir pH 10. A seguir, a solução foi aquecida a 80°C por 30 minutos e depois filtrada e lavada com água destilada. Por fim, o precipitado foi então seco a vácuo e armazenado. As partículas obtidas nessa síntese serão designadas por NPM nesse trabalho.

Por último, foi realizada uma nova síntese também adaptada a proposta por Xie e Ma (2009) [55], porém com uma única diferença, ao adicionar os sais de ferro foram adicionado também a poliamida reciclada (RP). Uma porção de 2,78 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 5,4 g de $FeCl_3 \cdot 7H_2O$ (relação molar 1 : 2) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e instantaneamente foram adicionadas 4 g de RP. Em seguida NH_4OH foi adicionado lentamente a solução a 25°C sob vigorosa agitação até atingir pH 10. A seguir, a solução foi aquecida a 80°C por 30 minutos e depois filtrada e lavada com água destilada. Por fim, o precipitado foi então seco a vácuo e armazenado. As partículas obtidas nessa síntese serão designadas por RPC nesse trabalho.

4.2 Técnicas Experimentais

4.2.1 Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas nas amostras NPM e RPC. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro SHIMADZU-6000 empregando-se a geometria $\theta - 2\theta$ com radiação $K\alpha$ de cobalto com comprimento de onda $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas num intervalo de 5 à 80 graus (2θ) com passo angular de $0,02^\circ$ e com 3,5 s de contagem. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

As medidas de microscopia foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanoestruturas – LabNano, CBPF-RJ. As medidas de MEV na amostra RP foram realizadas utilizando um equipamento JEOL-FEG JSM-7100F operando a 5 kV. Para essa amostra, foi necessário o recobrimento com ouro devido aos danos causados pelo feixe de elétrons ao interagir com a amostra. As análises pela técnica de MET foram realizadas em um microscópio JEOL 2100F com detector Thermo SEVEN para espectroscopia de dispersão de energia de raios X (XEDS) operando a 200 kV. A preparação das amostras NPM e RPC para o MET foram realizadas utilizando-se um ultrassom para dispersar o material em pó em álcool isopropílico durante 20 minutos. Uma gota da suspensão foi dispersa sobre uma grade de cobre contendo um filme de carbono, seguido da secagem do solvente.

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em NPM e RPC. O sistema utilizado era composto por :

- Transdutor de velocidade-modelo MA 351, marca Halder;
- Controlador de Transdutor - modelo MR-351, marca Halder;
- Detector do tipo contador proporcional, marca LND;
- Detector Pré-amplificador-modelo PEA 6, marca Wissel;
- Amplificador, modelo 2024, marca Camberra ;
- Analisador monocanal, modelo 550A, marca Ortec;
- Analisador multicanal, modelo MCS 32, marca EG&E Ortec;
- Controlador de temperatura (Lake Shore), modelo 331;
- Fonte de alta tensão, modelo 556, marca, Ortec;
- Criostato-ARS;
- Computador.

O equipamento foi calibrado com um absorvedor $\alpha-Fe$ e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, tendo o ^{57}Fe como sonda nuclear, utilizando-se uma fonte de raios γ do $^{57}Co - Rh$ com energia de 14,4 keV. Os dados foram analisados com o programa de ajuste NORMOS, que funciona em ambiente DOS e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados.

Neste aplicativo, cada sítio é representado por um subspectro individual e a soma de todos os subspectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total (no eixo da velocidade será acrescentada a correção isomérica referente ao $\alpha - Fe$).

4.2.4 Curvas de Magnetização

As medidas foram realizadas em um magnetômetro SQUID - Quantum Design (modelos MPSM XL). As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$), foram realizadas em duas temperaturas (5 K e 300K), com um campo aplicado variando de $-2 T, < H < 2 T$.

4.2.5 Ressonância Magnética Eletrônica

As medidas de EMR foram realizadas em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando em banda X ($\sim 9,5$ GHz). Os principais componentes do espectrômetro consiste de uma fonte de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas, um eletroimã, uma cavidade ressonante e um sistema de aquisição de dados. A fonte de energia eletromagnética é gerada por um Klystron e o eletroimã é o responsável pela produção do campo magnético.

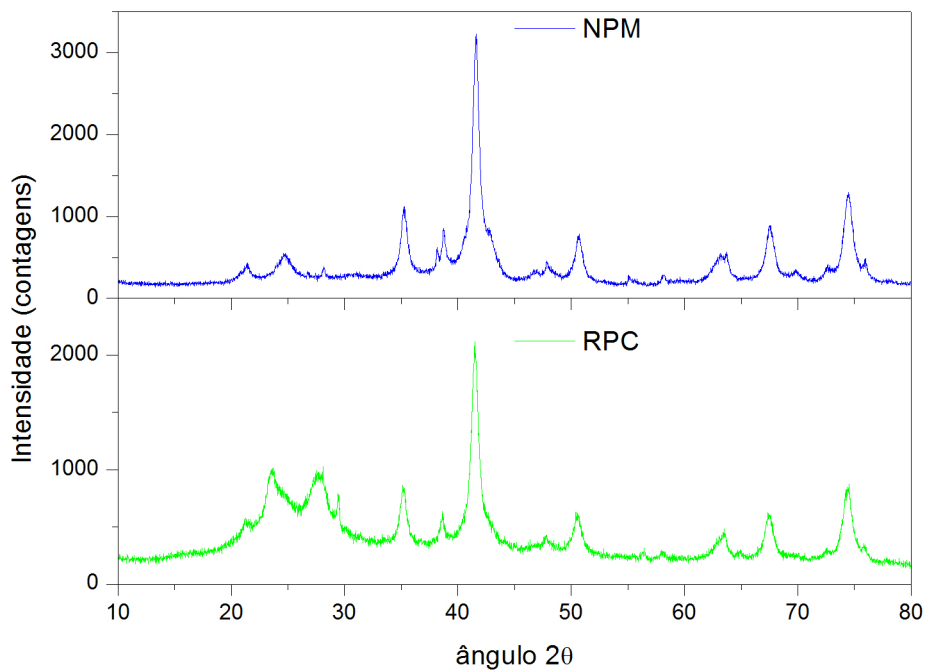
A frequência do campo de modulação utilizado foi de 100 KHz e o campo magnético com centro em 5000 G com varredura de 5000 G. O tempo de medida foi de 2 minutos e os dados foram coletados através de um computador e tratados no programa OriginPro 8.5 SR1. As medidas a temperatura ambiente foram feitas utilizando o 2,2 - *diphenyl-1-picrylhydrazyl* (dpph) como amostra padrão ($g = 2,0036$) para comparar, de forma quantitativa, alguns parâmetros. As amostras foram medidas na forma de pó a temperatura ambiente e a 77 K.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização microestrutural

Afim de identificar e caracterizar as amostras, NPM e RPC foram submetidas a difração de raios X. Os difratogramas para cada uma das amostras são apresentados na figura 15.

Figura 15 – Difratoograma das amostras NPM e RPC.



Fonte: do Autor

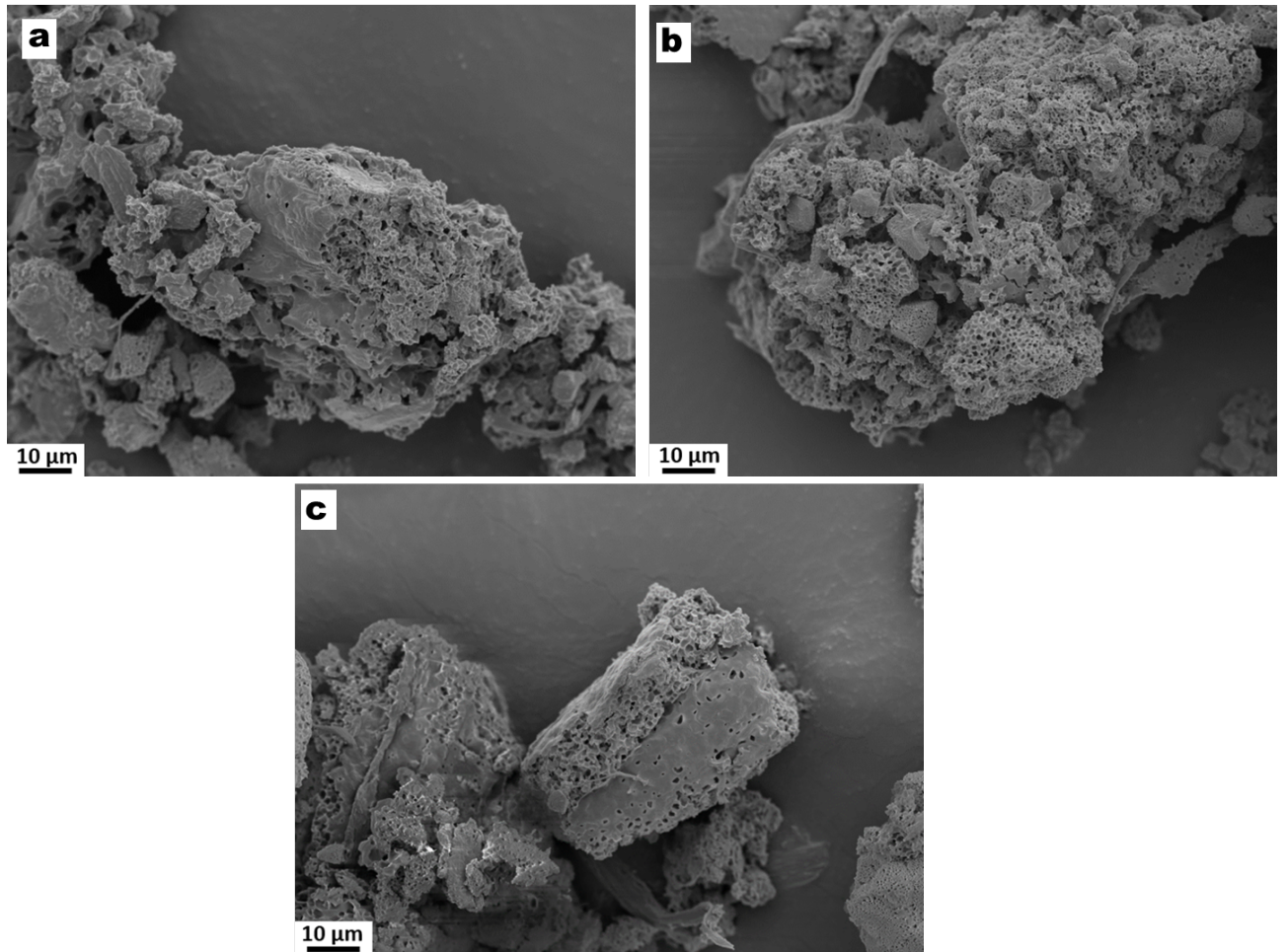
Por meio dos difratogramas de NPM e RPC as amostras foram identificadas como Fe_3O_4 de acordo com a ficha cristalográfica PDF 01–082–1533. Em ambas as amostras foi possível também identificar uma outra fase magnética, identificada como $\gamma - Fe_2O_3$ de acordo com a ficha cristalográfica PDF 01–080–2186.

O difratograma de RPC é composto pelos picos de difração presentes na amostra NPM, logo, pode-se inferir que o difratograma de RPC é ligeiramente semelhante ao de NPM. Isso indica que RPC possui Fe_3O_4 e $\gamma - Fe_2O_3$ em sua composição como foi observado pela indexação dos cartões cristalográficos.

As medidas de MEV e MET foram realizadas para identificar a morfologia e tamanho das nanopartículas. A figura 16 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de

Varredura (MEV) de diferentes regiões de RP utilizando o mesmo aumento.

Figura 16 – Imagens de MEV de diferentes regiões de RP

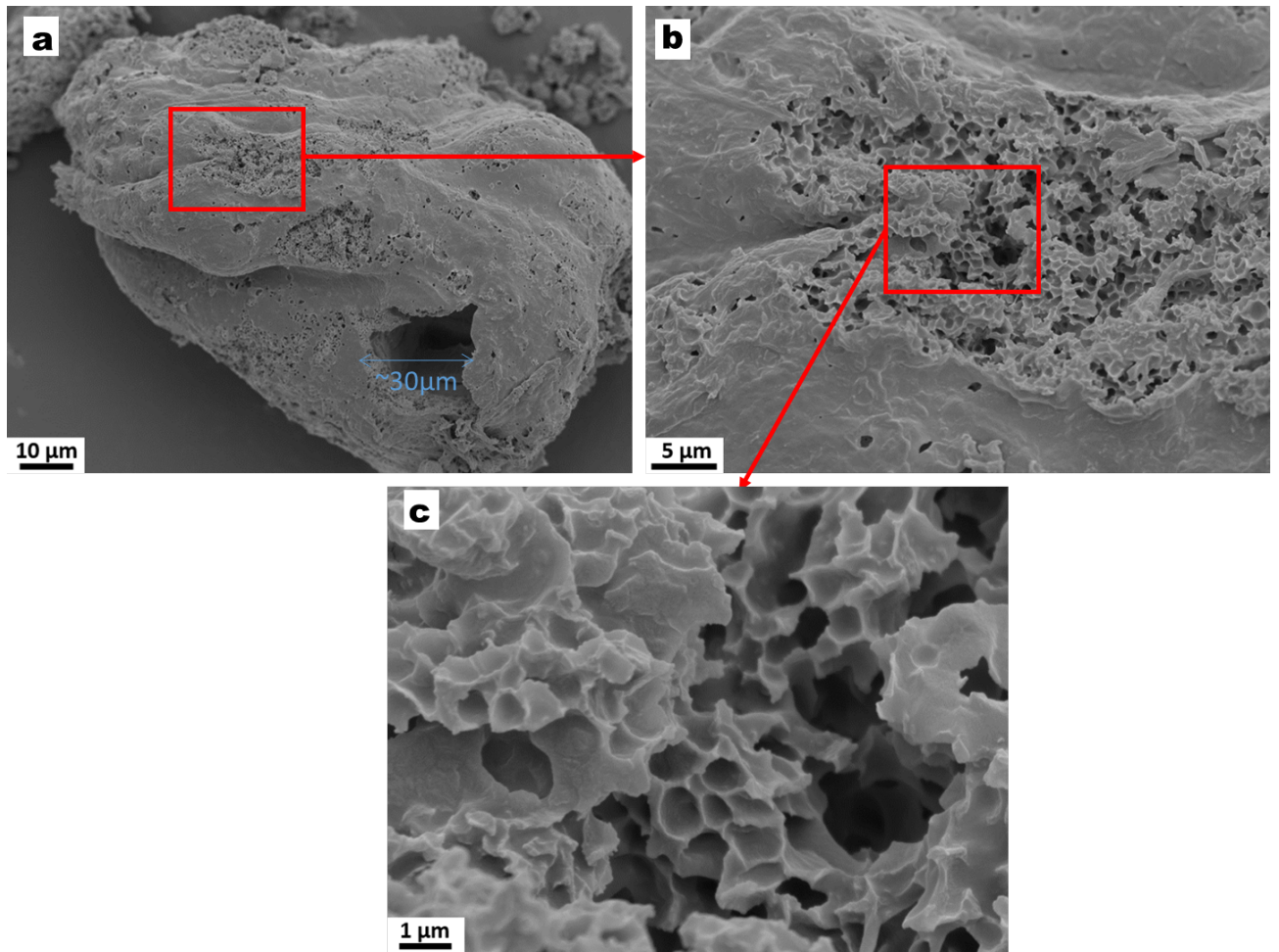


Fonte: do Autor.

Através das imagens apresentadas na figura 16 pode se verificar que a amostra RP possui uma morfologia irregular. Essa irregularidade ocorre devido a aglomerações das partículas que compõem a amostra RP. Por meio da figura 16 é possível observar também que o material é constituído de regiões porosas.

A figura 17 apresenta imagens obtidas por MEV com diferentes aumentos de uma específica região de RP.

Figura 17 – Sequência de imagens de MEV de RP com diferentes aumentos de uma específica região.

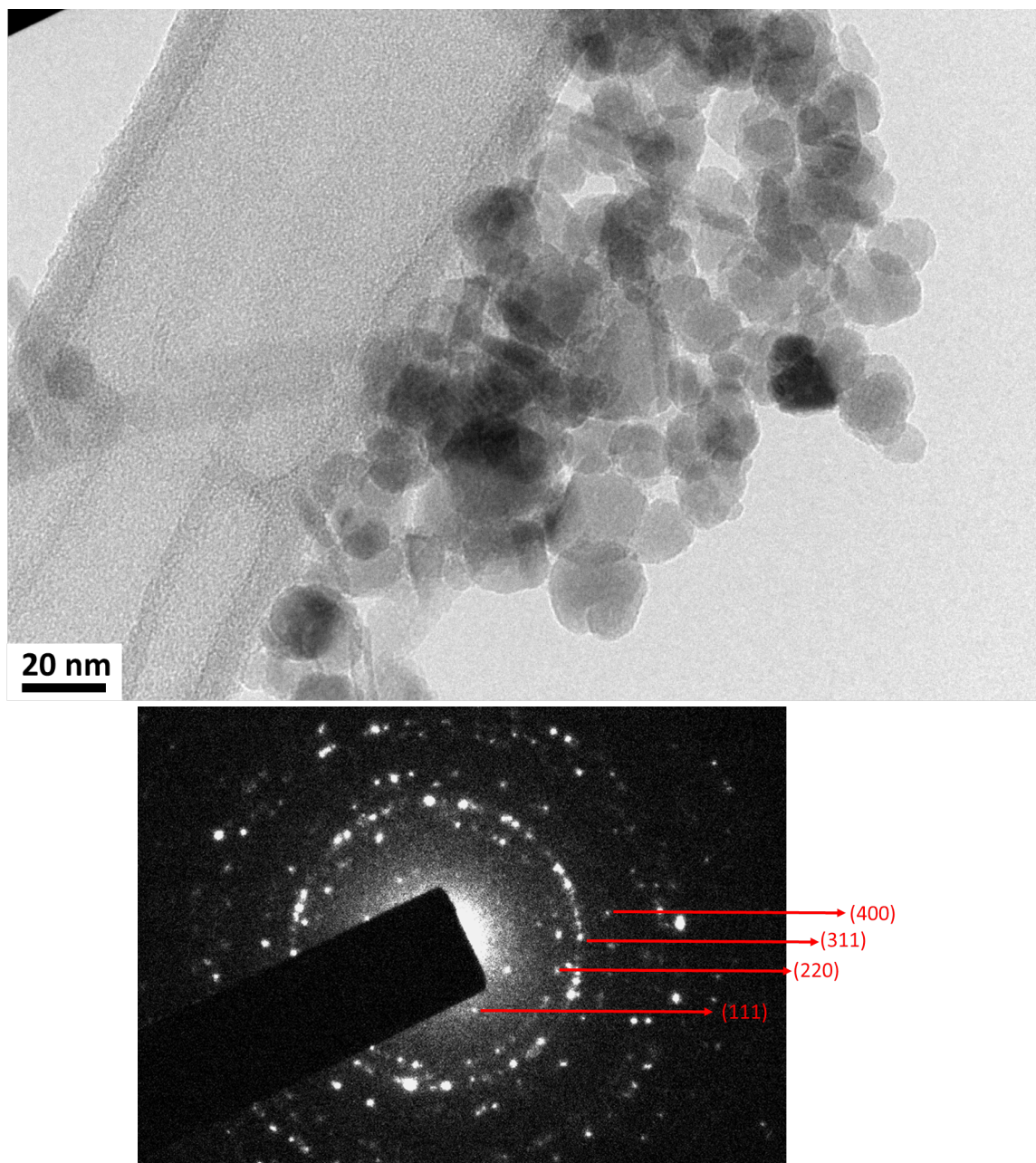


Fonte: do Autor.

Na figura 17 (a) é possível identificar uma “cratera” da ordem de $30\ \mu\text{m}$ e as imagens revelam que RP possui uma estrutura lisa e contínua constituída por uma quantidade muito grande de poros, o que é possível verificar nas figuras 17 (b) e (c).

A figura 18 apresenta uma imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para NPM e o seu respectivo padrão de difração.

Figura 18 – Imagem de MET e padrão de difração para NPM.

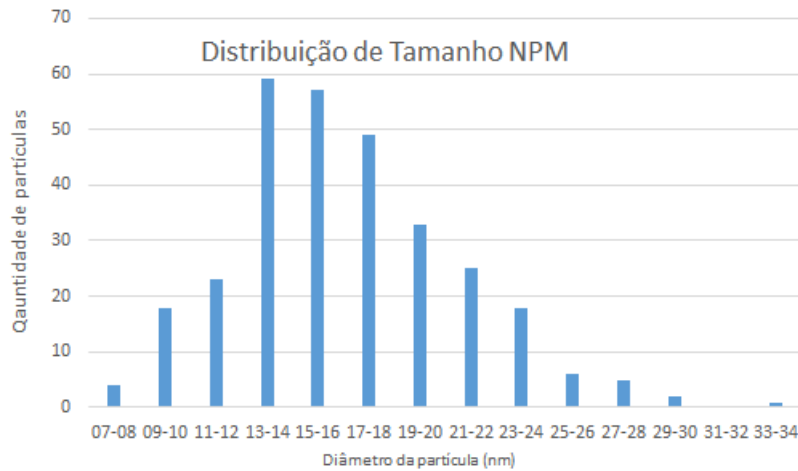


Fonte: do Autor

No padrão da difração apresentado foram indicados os planos cristalográficos responsáveis pelo padrão de difração de elétrons e geração dos anéis. Os resultados foram comparados com o ficha cristalográfica JCPDS PDF 01-075-0449, indicando que NPM possui nanopartículas de Fe_3O_4 .

A figura 19 apresenta um gráfico que mostra a distribuição média de tamanho das nanopartículas de NPM obtidas por meio do MET. O gráfico é obtido medindo o tamanho de cada partícula em um determinado intervalo de volume.

Figura 19 – Distribuição média de tamanho das nanopartículas de NPM.

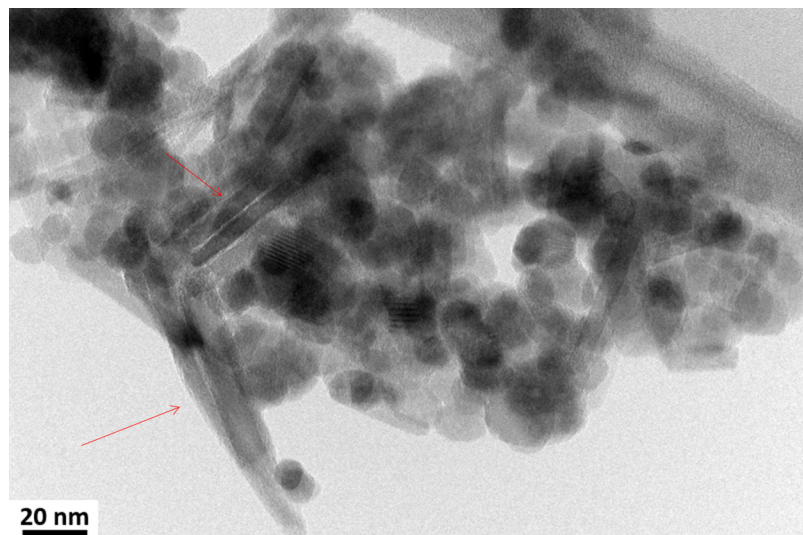


Fonte: do Autor.

Somando-se o diâmetro de todas as partículas e dividindo pela quantidade total, obtemos para NPM um tamanho médio de 15 nm. As nanopartículas de NPM possuem uma larga distribuição de tamanho de acordo com o gráfico da figura 19. Utilizando também a técnica de MET, Xie e Ma (2009) [55] obtiveram um tamanho médio para nanopartículas de Fe_3O_4 de 11 nm, um valor próximo do encontrado no presente trabalho. A ampla distribuição de tamanho de NPM está de acordo com o método de coprecipitação utilizada na síntese das amostras. Segundo Liu et al. (2011) [35] o método de coprecipitação produz nanopartículas em grande escala, porém o controle da distribuição de tamanho das nanopartículas é limitado, conforme foi constatado na figura 19.

A figura 20 apresenta uma imagem obtida por MET de NPM onde é possível identificar pequenas nanopartículas com formato de bastonetes (setas vermelhas).

Figura 20 – Imagem de MET de NPM indicando pequenas nanopartículas com formato de bastonetes (setas vermelhas).

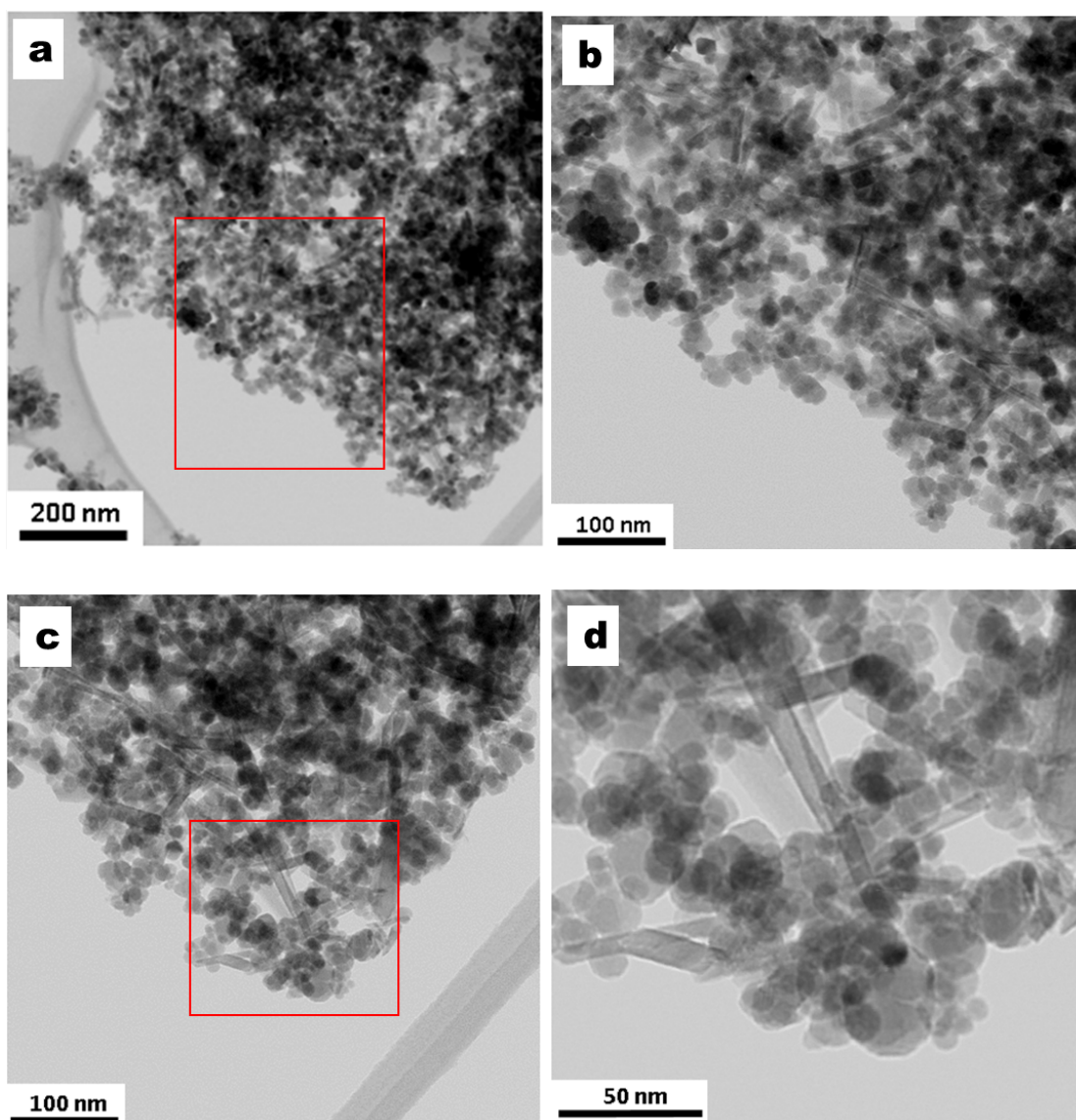


Fonte: do Autor.

De acordo com a figura 20 a maioria das nanopartículas de NPM possui um formato esférico, entretanto, existem em menor quantidade nanopartículas na forma de bastonetes, indicadas com setas vermelha na figura 20.

A figura 21 apresenta imagens obtidas por MET no modo varredura (STEM) para duas diferentes regiões de NPM. A figura 21 (a) corresponde a uma região da amostra e seu respectivo aumento (b) e de forma similar, a figura 21 (c) corresponde a outra região de NPM e seu respectivo aumento (d).

Figura 21 – Imagens de MET de NPM para duas diferentes regiões (a) e (c) e seus respectivos aumentos (b) e (d).



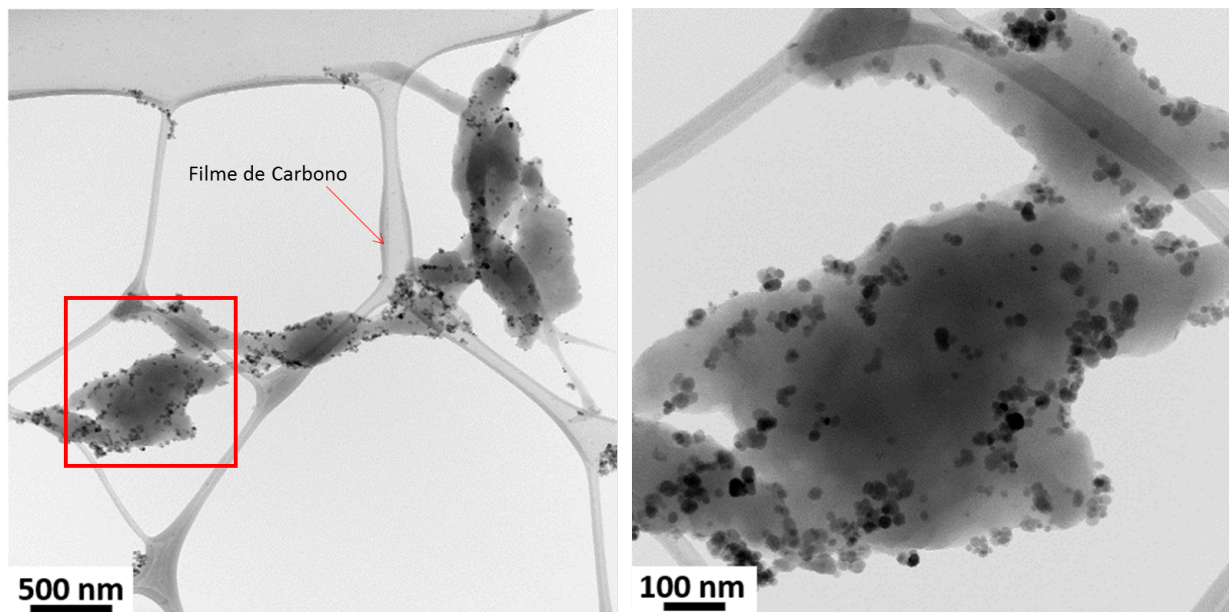
Fonte: do Autor

As imagens apresentadas na figura 21 indicam que as nanopartículas de NPM estão aglomeradas. Apesar do tamanho médio ser de 15 nm, quando aglomeradas, as nanopartículas formam sistemas com tamanhos superiores a 15 nm. Liu et al. (2011) [35]

estudando nanopartículas de Fe_3O_4 reportaram que essa aglomeração é fruto de interações dipolares entre as nanopartículas.

A figura 22 apresenta uma imagem obtida por MET no modo varredura (STEM) para RPC. Note que na figura foi destacado o filme de Carbono com uma seta vermelha. O filme de carbono é utilizado para que a amostra fique fixada na grade para a análise do material.

Figura 22 – Sequência de imagens de STEM para RPC.

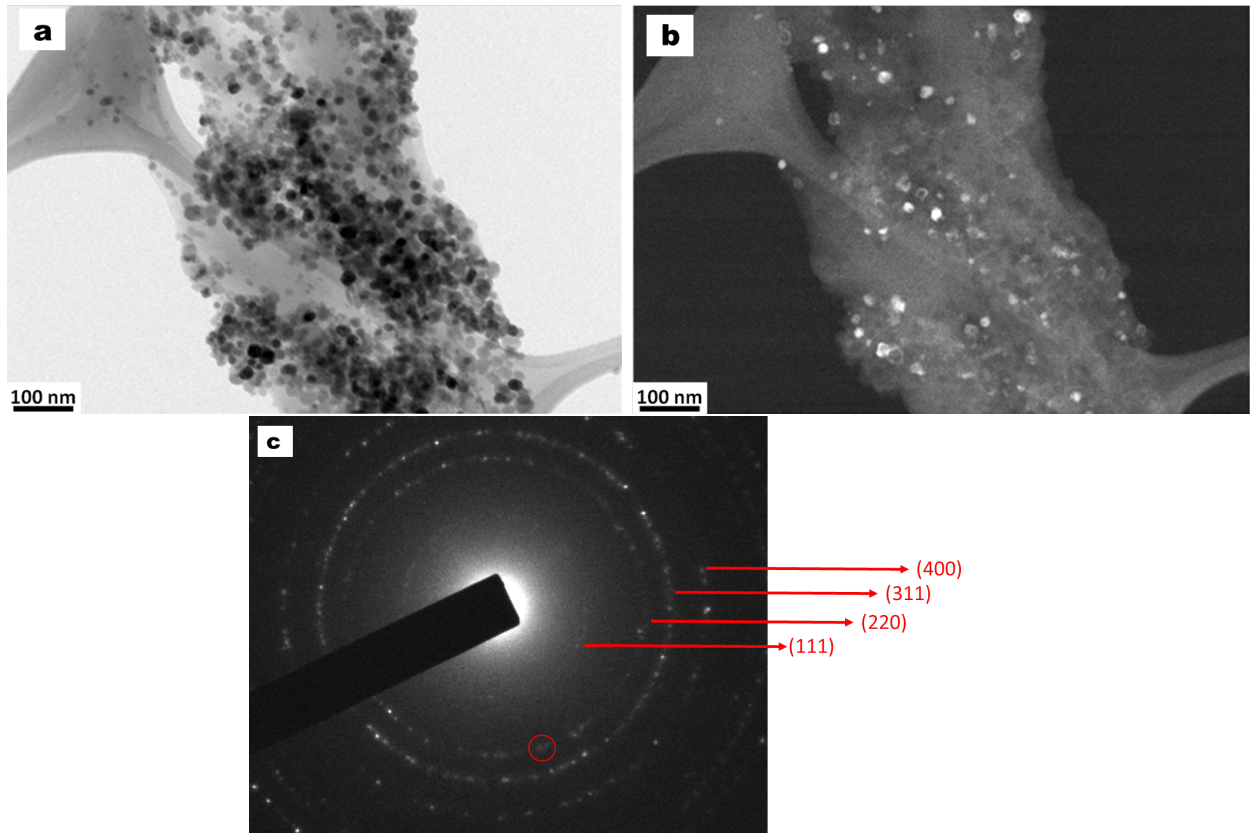


Fonte: do Autor.

Através da figura 22 é possível identificar várias nanopartículas com formato esférico que em sua maioria se encontram na superfície de outro material. Algumas nanopartículas aparecem mais escuras do que as outras, isso se deve à interação do feixe de elétrons do MET, que deixa mais escuras as nanopartículas que estão em melhor condição de difração. A figura 22 revela também que a amostra como um todo não possui um formato específico.

A figura 23 apresenta imagens obtidos por MET no modo varredura (STEM) para RPC no modo (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) seu respectivo padrão de difração.

Figura 23 – Imagens obtidos por MET no modo varredura (STEM) para RPC no modo (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) seu respectivo padrão de difração.

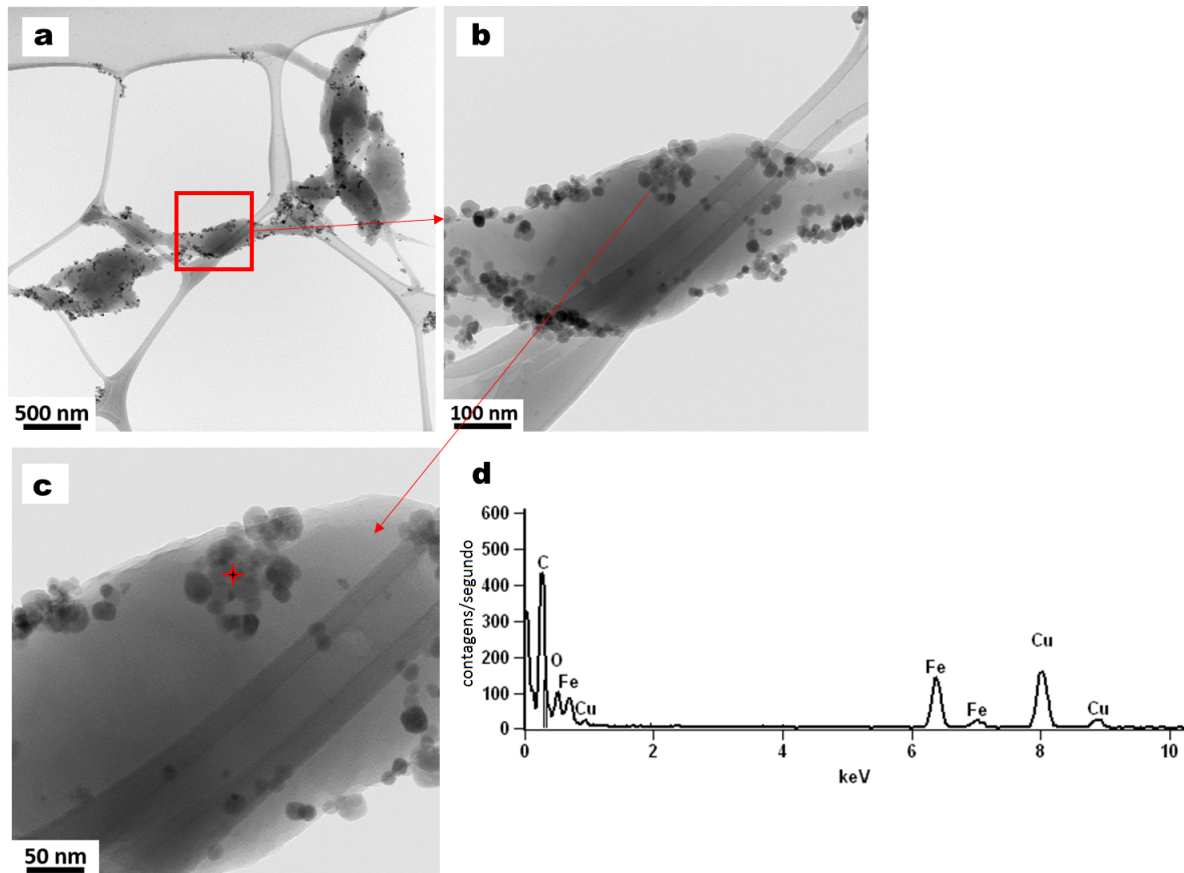


Fonte: do Autor.

O padrão de difração apresenta os planos cristalográficos responsáveis pela difração e geração dos anéis na figura 23 (c). Os resultados também foram comparados com a ficha cristalográfica JCPDS PDF 01-075-0449, indicando que as esferas presentes na superfície de RPC possuem Fe_3O_4 em sua composição.

A figura 24 apresenta uma sequência de imagens (a), (b) e (c) obtidas por MET no modo varredura (STEM) de outra região de RPC e (d) o espectro de uma microanálise pontual de dispersão de raios X (XEDS).

Figura 24 – Sequência de imagens (a), (b) e (c) obtidas por MET no modo varredura (STEM) de outra região de RPC e (d) o espectro de uma microanálise pontual de dispersão de raios X (XEDS).

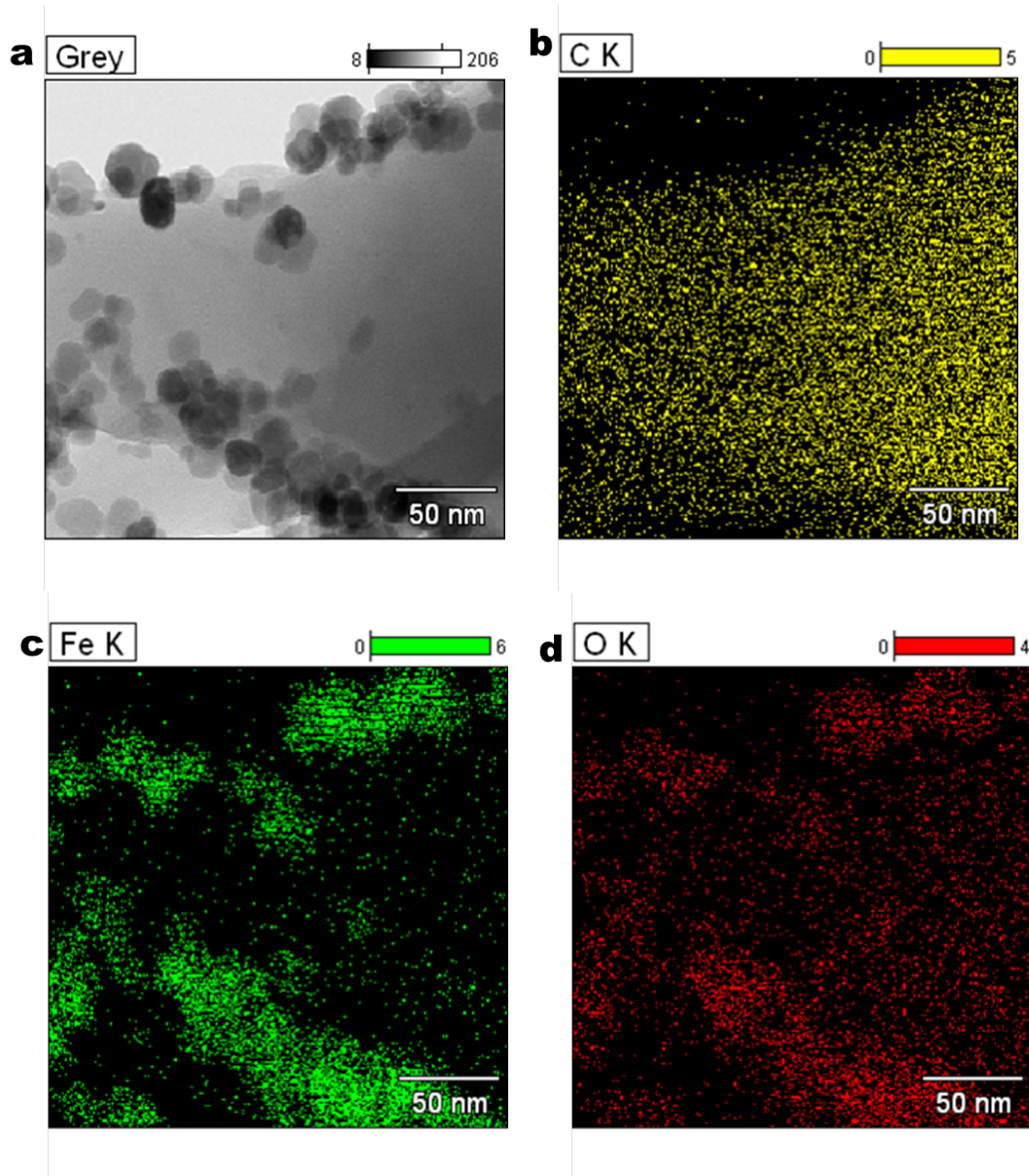


Fonte: do Autor.

Pela figura 24 (a), (b) e (c) é possível ver novamente nanopartículas presentes na superfície de RPC e que as mesmas estão em sua maioria aglomeradas. A figura 24 (d) mostra o espectro de dispersão de energia por raios X obtido a partir de uma microanálise pontual com o MET. A região escolhida, indicada com um símbolo em vermelho na figura 24 (c), consiste de um aglomerado de nanopartículas. O espectro indica a presença de *Fe* e *O* que são elementos constituintes de Fe_3O_4 . O elemento *Cu* consta no espectro pois a grade do porta amostra é feito de cobre.

A figura 25 mostra imagens obtidas no MET no modo varredura (STEM) de (a) uma certa região de RPC e do mapeamento da microanálise por meio de XEDS para (b) carbono, (c) ferro e (d) oxigênio.

Figura 25 – (a) Imagem no modo varredura de uma região de RPC e mapeamento obtido na microanálise por XEDS para (b) carbono, (c) ferro e (d) oxigênio.



Fonte: do Autor.

O mapeamento mostra que RPC possui uma grande quantidade de carbono, apresentando um amarelo muito intenso, figura 25 (b). Esse fato pode indicar que a superfície de RPC é feita de RP. Comparando as figuras 25 (a) e (c) pode-se ver que as regiões onde temos as esferas são regiões ricas em *Fe*, como era de se esperar. O mapeamento da figura 25 (d) mostra que as regiões com maior intensidade de vermelho são as regiões onde se situam as esferas que possuem Fe_3O_4 em sua composição, indicando que tais esferas são mais ricas em *O* que RP.

5.2 Caracterização magnética

Um teste simples para verificar o caráter magnético de RPC foi aproximar um ímã da amostra, como mostra a figura 26. Toda a amostra sofreu influência do campo magnético criado pelo ímã mostrando que RPC possui uma magnetização macroscópica.

Através da figura 26 é possível ver que toda Fe_3O_4 utilizada na síntese reagiu de alguma forma com RP, caso contrário RPC seria heterogêneo macroscopicamente, resultando em uma composição de Fe_3O_4 e RP juntas (o que chamamos de RPC) e uma pequena porção de Fe_3O_4 e RP separadas, sem ter reagido. Contudo, de acordo com a figura 26, toda porção de RPC é atraída pelo ímã, sugerindo que a mesma é homogênea macroscopicamente. Por último, segundo Muscas et al. (2013) a coloração preta sugere que o composto RPC possui Fe_3O_4 em sua composição.

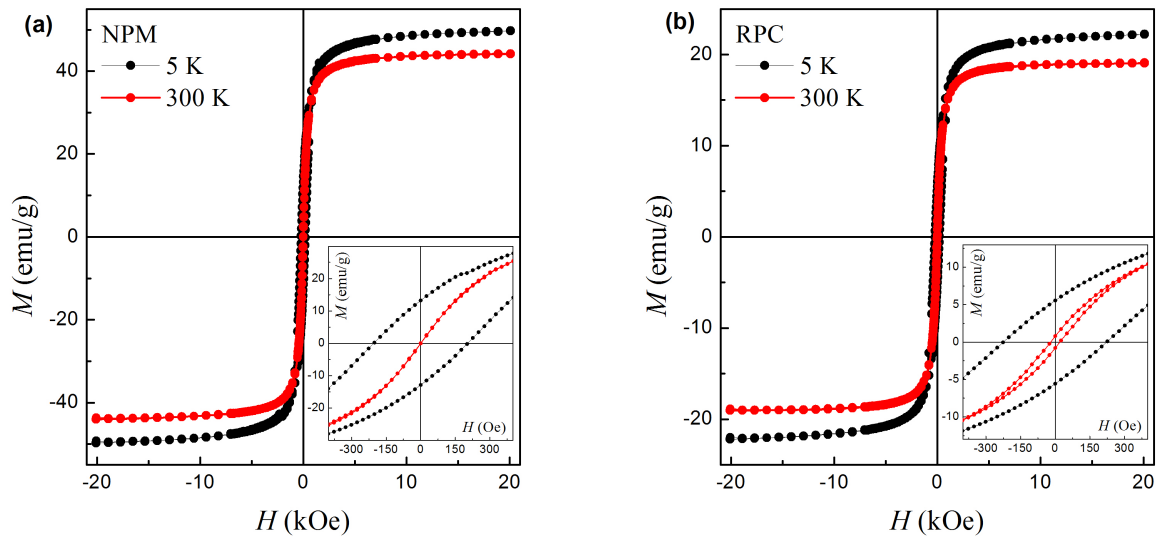
Figura 26 – Caráter magnético de RPC.



Fonte: do Autor

Afim de estudar e verificar o comportamento magnético de NPM e RPC, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético. As curvas de magnetização são apresentadas nas figuras 27 (a) para NPM e figura 27 (b) para RPC. Para NPM a curva de magnetização não mostra histerese a 300 K e possui uma magnetização de saturação de aproximadamente 40 emu/g. Para a temperatura de 5 K há uma pequena histerese para NPM e uma magnetização de saturação por volta de 50 emu/g. Com relação a RPC, ambas curvas para as diferentes temperaturas mostram um ciclo de histerese e um campo coercitivo. A magnetização de saturação a 300 K e à 5 K são, respectivamente, 18 emu/g e 23 emu/g.

Figura 27 – Curvas de magnetização para (a) NPM e (b) RPC à temperatura de 300 K (linha vermelha) e à 5 K (linha preta).



Fonte: do Autor

A ausência de histerese para NPM a 300 K pode indicar um comportamento superparamagnético, diferente do comportamento encontrado a 5 K, onde verifica-se que NPM encontra-se no estado bloqueado. O valor de magnetização de saturação encontrado para NPM difere muito do valor referente a um bulk de Fe_3O_4 (~ 90 emu/g) [56, 5, 57].

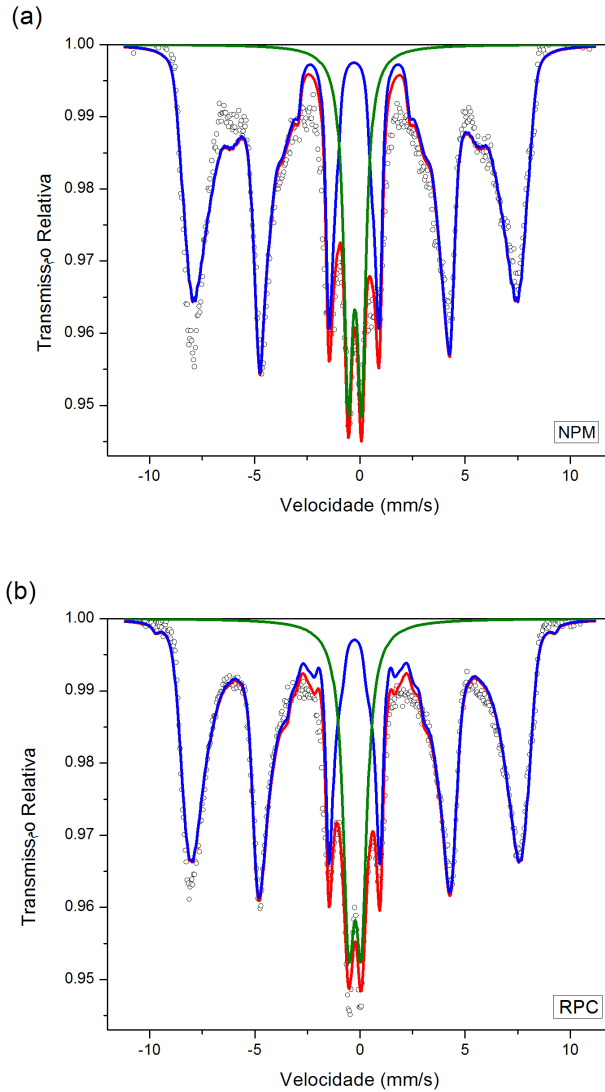
A magnetização de saturação para NPM é aproximadamente 2 vezes maior que RPC. Esse decréscimo na magnetização de saturação pode ser atribuída a uma contribuição não magnética para a massa total da amostra. No presente estudo, tal contribuição viria da poliamida reciclada (RP) presente em RCP. Kuo et al. (2012) [6] também encontrou um valor de magnetização de saturação diferente para nanopartículas de Fe_3O_4 e nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas junto com o polímero quitosana e também atribuíram essa diferença a uma contribuição não magnética na massa total da amostra.

Propriedades de histerese em curvas de magnetização ainda não são totalmente compreendidas. Muitos desses sistemas se parecem com sistemas superparamagnéticos ou tipo superparamagnéticos. Em alguns materiais e em certas temperaturas o campo coercitivo é muito pequeno que não pode ser detectado pelo magnetômetro. A magnetização resultante é uma mistura de um comportamento superparamagnético e um comportamento não superparamagnético [10]. Como foi dito, a ausência de histerese para NPM pode indicar um comportamento superparamagnético. Contudo, a ausência pode também estar ligada a sensibilidade do magnetômetro utilizado.

A espectroscopia Mössbauer é baseada no comportamento magnético do ferro em sua estrutura cristalina, isso se dá através da absorção ressonante de raios γ pelo núcleo dos átomos [58]. Sabendo disso, medidas de espectroscopia Mössbauer foram

realizadas à temperatura ambiente nas amostras NPM e RPC. Os espectros são apresentados na figura 28 e a tabela 3 mostram os parâmetros Mössbauer obtidos.

Figura 28 – Espectro Mössbauer de (a) NPM e (b) RPC à temperatura ambiente.



Fonte: do Autor

Tabela 3 – Parâmetros Mössbauer para NPM e RPC à temperatura ambiente.

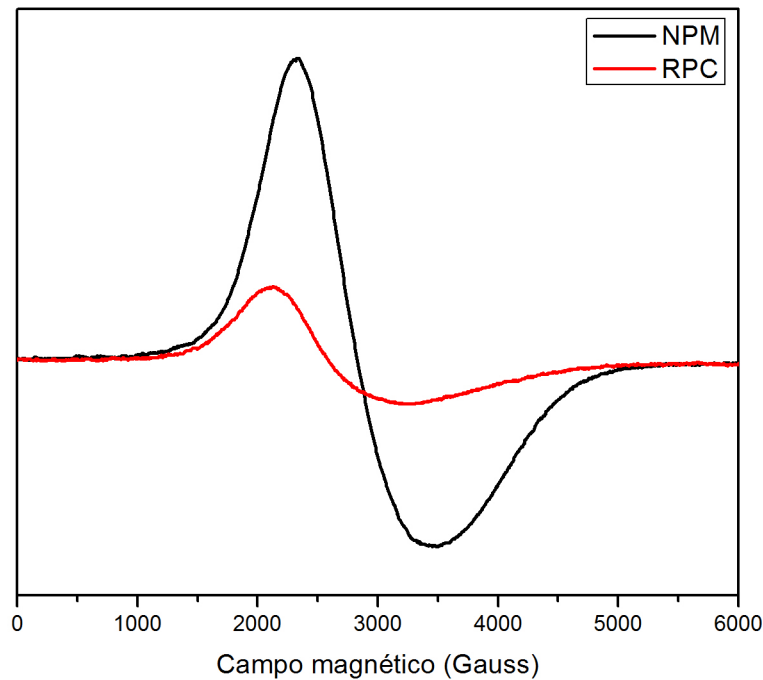
NPM					
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
Distribuição	0,36	0,05	44,7	-	81,3
Dubleto	0,35	0,62	-	0,52	18,7
RPC					
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
Distribuição	0,34	0,04	45,8	-	78,8
Dubleto	0,35	0,60	-	0,66	21,2

Fonte: do Autor

Os parâmetros Mössbauer são, principalmente, frutos de interações do núcleo atômico com campos elétricos e magnéticos [58]. De acordo com a figura 28 pode-se ver que os espectros de RPC e NPM são semelhantes, assim como os parâmetros apresentados na tabela 3. Os espectros da figura 28 mostram ainda um dubleto de aproximadamente 20% que indicam uma fração superparamagnética em NPM e RPC.

As medidas de EMR foram feitas também com o intuito de verificar o comportamento magnético das amostras NPM e RPC. As medidas à temperatura ambiente para NPM e RPC são apresentadas na figura 29.

Figura 29 – Espectro de EMR para a NPM (linha preta) e RPC (linha vermelha) à temperatura ambiente.



Fonte: do Autor

O espectro de NPM (linha preta) à temperatura ambiente consiste de uma única e ampla linha com $\Delta B_{pp} \approx 1137$ G, com um formato aproximadamente gaussiano e fator espectroscópico $g \sim 2$. O espectro de RPC (linha vermelha) a temperatura ambiente possui comportamento aproximadamente similar, tendo também uma única e ampla linha com $\Delta B_{pp} \approx 1100$ G, formato aproximadamente gaussiano e fator espectroscópico $g \sim 2$. A curva de NPM é aproximadamente três vezes mais intensa que a curva de RPC. Nos espectros à temperatura ambiente, tanto NPM quanto RPC não apresentaram a linha estreita atribuída a nanopartículas no estado superparamagnético. Nota-se também que o campo de ressonância é por volta de ~ 2800 G e ~ 2500 G para NPM e RPC, respectivamente.

Segundo Bickford (1949) [59], a curva de ressonância de monocristais de Fe_3O_4 possui uma única linha intensa e larga com $g \sim 2$, concordando com o espectro da figura 29. Para Sharma e Waldner (1977) [51] a linha poderá se alargar em um pó devido principalmente a orientações aleatórias dos eixos de fácil magnetização e interações dipolares.

A ausência da linha estreita em NPM e RPC pode ser atribuída ao surgimento de aglomerados e de interações dipolares. A aglomeração das nanopartículas faz o sistema mascarar seu comportamento superparamagnético resultando em um espectro formado apenas por uma ampla linha, característico de uma ressonância ferrimagnética como encontrado na figura 29. A aglomeração das nanopartículas pode também resultar em um deslocamento do campo de ressonância.

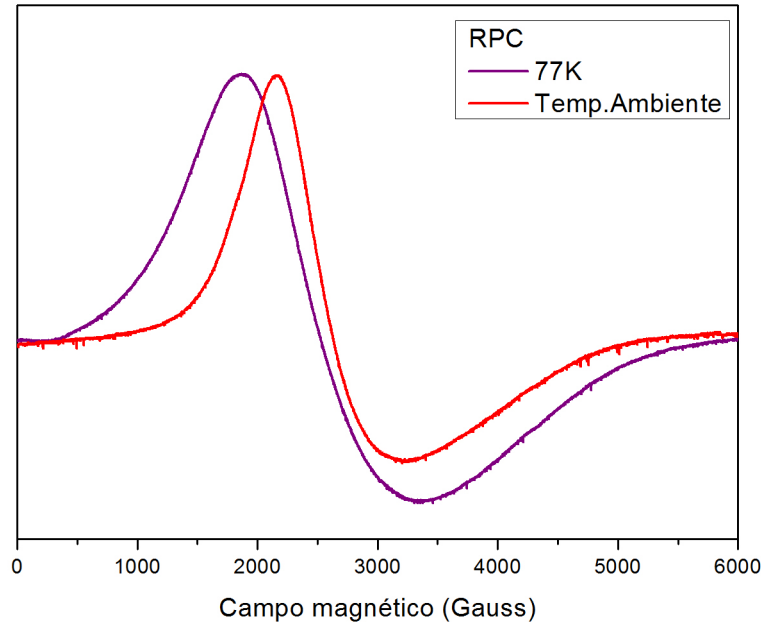
A hipótese de aglomeração das nanopartículas em NPM corrobora com as imagens de microscopia apresentadas nesse trabalho, onde é possível ver que as nanopartículas estão aglomeradas. No espectro de NPM, figura 29, não podemos descartar a possibilidade de existir nanopartículas no estado superparamagnético, porém a contribuição dessas nanopartículas é muito pequena e seu sinal é ofuscado pelo amplo sinal vindo de nanopartículas aglomeradas no estado bloqueado. Essa hipótese também corrobora com a figura 19, que mostra a distribuição média do tamanho das nanopartículas de NPM. Uma larga distribuição de tamanho é um fator propício para mascarar efeitos superparamagnéticos.

A ausência da componente estreita no espectro de RPC também está ligada à hipótese de aglomeração. As micrografias de RPC mostram que na superfície existem aglomerados de partículas compostas de Fe_3O_4 . Apesar dos aglomerados estarem distantes uns dos outros, os mesmos provocam uma ressonância característica de um material ferrimagnético devido ao seu tamanho, como mostra o espectro da figura 29.

O espectro de NPM é aproximadamente três vezes mais intenso que o espectro de RPC. A intensidade do sinal em RPC é esperada ser menor que o sinal de NPM, pois RPC possui muito menos Fe_3O_4 por grama. Esse resultado concorda com as curvas de magnetização, onde obtemos uma magnetização de saturação menor em RPC, devido à contribuição não magnética vinda da poliamida (RP) presente na amostra.

Além dos espectros obtidos à temperatura ambiente, foram obtidos espectros à 77 K para RPC. A figura 30 mostra o espectro de ressonância para RPC à temperatura ambiente (linha vermelha) e à 77 K (linha roxa). De acordo com o espectro da figura 30, à 77 K temos um aumento da largura de linha $\Delta B_{pp} \approx 1500$ G com relação ao espectro obtido a temperatura ambiente e um deslocamento do campo de ressonância para campos mais baixos também com relação ao espectro obtido a temperatura ambiente.

Figura 30 – Espectro de EMR para RPC à temperatura ambiente (linha vermelha) e à 77 K (linha roxa).



Fonte: do Autor

Comportamento semelhante foi reportado por Prodan et al. (1999) [60] utilizando nanopartículas de $\gamma - Fe_3O_3$ dispersas em um polímero sintético (álcool polivinílico). Os autores obtiveram um alargamento da ampla linha, uma mudança do campo de ressonância e uma mudança na forma da linha quando se diminuía a temperatura do sistema. Os autores atribuíram esse comportamento a uma relação entre o tempo de relaxação τ e a distribuição de tamanho para uma determinada temperatura.

Köseoglu e Aktas (2004) [61] também reportaram o mesmo comportamento utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas em parafina. Segundo os autores, para baixas temperaturas o campo magnético interno deveria ser mais uniforme resultado de um melhor ordenamento dos momentos magnéticos. Isso ocasionaria uma linha de EMR mais estreita, o que não foi observado pelos autores. Para eles, essa discrepância pode estar relacionada com interações dipolares entre as nanopartículas e até mesmo com efeitos de relaxação relacionados com o tamanho das nanopartículas.

De acordo com o comportamento observado no espectro da figura 30 e pelas micrografias apresentadas nesse trabalho, o alargamento de linha à 77 K pode estar relacionado com um aumento dos campos dipolares. Quando RPC é submetida a 77 K, existe um aumento dos campos dipolares dos aglomerados presentes na superfície de RPC, resultando em um alargamento na linha de ressonância. O alargamento da linha pode também estar relacionado com a competição entre a energia térmica e a barreira de energia anisotrópica das nanopartículas. Conforme a temperatura diminui, as nanopartículas que

estavam no estado superparamagnético (à temperatura ambiente) passam para o estado bloqueado à 77 K, contribuindo ainda mais para o alargamento da linha de ressonância no espectro de EMR.

Para a mesma amostra, as diferentes técnicas reportaram diferentes comportamentos magnéticos, sendo possível observar comportamento superparamagnético por uma técnica e por outra técnica não observar tal comportamento. Esse fato pode estar ligado a diferentes tempos de medida experimental (τ_m). Como vimos na seção 2.6, o τ_m é diferente para cada técnica experimentalmente, o que justifica encontrar para a mesma amostra diferentes comportamentos magnéticos para diferentes técnicas experimentais.

6 Conclusão

Por meio dos difratogramas apresentados foi possível identificar NPM e RPC como Fe_3O_4 . Os difratogramas também indicaram que ambas as amostras possuem $\gamma - Fe_2O_3$ em sua composição.

As medidas de MEV para RP exibiram partículas com um grande número de poros e com uma morfologia irregular. As medidas de MET para NPM, exibiram uma larga distribuição de tamanho médio de nanopartícula, porém com um tamanho médio de 15 nm. O padrão de difração mostrou planos cristalinos típicos de nanopartículas de Fe_3O_4 . As medidas também apresentaram nanopartículas com um formato esférico e uma pequena quantidade de nanopartículas com formato de bastonete, estando todas elas aglomeradas. As medidas de MET para RPC apresentaram nanopartículas aglomeradas compostas de Fe_3O_4 estando presentes na superfície de RPC com um formato esférico, porém RPC não possui uma forma específica.

RPC apresentou uma magnetização macroscópica e uma coloração preta, característica de Fe_3O_4 . As medidas de magnetização exibiram uma ausência de histerese para NPM podendo indicar um estado superparamagnético à 300 K. Tal comportamento não foi encontrado para RPC, exibindo uma pequena histerese à 300 K. A magnetização de saturação para NPM não se assemelha a um *bulk* de Fe_3O_4 . Tal magnetização para NPM é o dobro da magnetização de saturação para RPC. Essa diferença está ligada a uma contribuição não magnética vinda da poliamida presente em RPC.

Os espectros e parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente para NPM e RPC são semelhantes e os seus respectivos parâmetros também são. De acordo com os espectros Mössbauer ambas as amostras exibiram um dubleto que indicam uma fração superparamagnética.

As medidas de EMR para ambas as amostras à temperatura ambiente resultaram em uma única e ampla linha com um formato aproximadamente gaussiano. A curva de NPM é aproximadamente três vezes mais intensa que RPC. A ausência de linha característica de superparamagnetismo, pode estar ligada ao fato das nanopartículas estarem aglomeradas. A aglomeração, tanto em NPM quanto em RPC, faz com que o sistema perca o comportamento superparamagnético. As medidas à 77 K para RPC mostrou um deslocamento do campo de ressonância e um aumento na largura de linha com relação as medidas à temperatura ambiente. Tais comportamentos podem estar relacionados a um possível aumento nos campos dipolares quando o sistema é resfriado.

Os diferentes tempos de medida experimental justificam o fato das amostras apresentarem comportamento superparamagnético com uma técnica e não apresentar tal comportamento por outra técnica.

O presente trabalho mostrou as principais características magnéticas e mi-

croestruturais de um suporte magnético produzido com nanopartículas de Fe_3O_4 e poliamida reciclada através de uma síntese adaptada. Apesar de RPC não possuir um formato regular, uma possível imobilização de enzima é possível na amostra devido a sua superfície apresentar poliamida reciclada. Outro ponto importante se dá a presença de nanopartículas magnéticas na superfície, o que ajudaria no processo de reciclagem da enzima. As características microestruturais e magnéticas do suporte mostram-se eficazes para utilizar o mesmo como um suporte magnético.

Esse trabalho funciona como uma pesquisa de propriedades básicas, sendo que abre a possibilidade para futuros trabalhos onde pode ser testado a eficiência de suportes magnéticos em processos biocatalíticos. Novas medidas nas amostras com diferentes concentrações de Fe_3O_4 serão feitas com o intuito de otimizar o suporte magnético.

Referências

- [1] APROBIO. *Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil*. 2017. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/>>.
- [2] DUSSAN, K. et al. Analysis of a reactive extraction process for biodiesel production using a lipase immobilized on magnetic nanostructures. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 24, p. 9542–9549, 2010.
- [3] ZHANG, Q.; HAN, X.; TANG, B. Preparation of a magnetically recoverable biocatalyst support on monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. *RSC Advances*, v. 3, n. 25, p. 9924–9931, 2013.
- [4] POLSHETTIWAR, V. et al. Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 5, p. 3036–3075, 2011.
- [5] TURAL, B.; ÖZKAN, N.; VOLKAN, M. Preparation and characterization of polymer coated superparamagnetic magnetite nanoparticle agglomerates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, n. 5, p. 860–866, 2009.
- [6] KUO, C. et al. Optimum conditions for lipase immobilization on chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 4, p. 2538–2545, 2012.
- [7] KISNER, A. et al. Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics. *Reactive and functional polymers*, v. 73, n. 10, p. 1349–1356, 2013.
- [8] FANTONI, R. F. Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida 66. *Polímeros*, v. 22, n. 1, p. 1–6, 2012.
- [9] CHEVAL, N. et al. Polyamide 66 microspheres metallised with in situ synthesised gold nanoparticles for a catalytic application. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2012.
- [10] DASARI, A. *Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites*. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2016.
- [11] RAMAN, N.; SUDHARSAN, S.; POTHIRAJ, K. Synthesis and structural reactivity of inorganic–organic hybrid nanocomposites—a review. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 16, n. 4, p. 339–352, 2012.
- [12] ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, p. 798–806, 2004.

- [13] COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [14] GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. *Magnetismo e ressonância magnética em sólidos*. Rio de Janeiro, 2009.
- [15] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: Wiley New York, 2007.
- [16] MACHADO, K. *Teoria do Eletromagnetismo*. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2000.
- [17] RESNICK, R.; EISBERG, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Editora Campus, 1979.
- [18] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [19] O'HANDLEY, R. C. *Modern magnetic materials*. Canada: John Wiley & Sons, 2000.
- [20] IKEYA, M. *Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore: World Scientific, 1993.
- [21] GUIMARÃES, A. P. *Principles of nanomagnetism*. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2009.
- [22] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [23] GUBIN, S. P. *Magnetic nanoparticles*. Germany: John Wiley & Sons, 2009.
- [24] GUIMARÃES, A. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 382–386, 2000.
- [25] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 1, p. 013001, 2008.
- [26] CARBONE, C. et al. Natural fe-oxide and-oxyhydroxide nanoparticles: an epr and squid investigation. *Mineralogy and Petrology*, v. 85, n. 1-2, p. 19–32, 2005.
- [27] CORNELL, U. S. R. M. *The Iron Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [28] NEEL, L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism. *Ann. Phys*, v. 3, p. 137–198, 1948.
- [29] HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 4, n. 4, p. 317–339, 1979.

- [30] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978.
- [31] ZALIZNYAK, I. A. Spin structures and spin wave excitations. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, 2007.
- [32] JENG, H. T.; GUO, G.; HUANG, D. Charge-orbital ordering and verwey transition in magnetite. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 15, p. 156403, 2004.
- [33] DUNLOP, D. J.; ÖZDEMIR, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [34] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2000.
- [35] LIU, J. et al. Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications. *Small*, v. 7, n. 4, p. 425–443, 2011.
- [36] CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of x-ray diffraction. *American Journal of Physics*, v. 25, n. 6, p. 394–395, 1957.
- [37] HENAO, J. M. O. *Efeitos de tamanho e geometria nas propriedades magnéticas e de hipertermia magnética em nanopartículas de Fe₃O₄*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2016.
- [38] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Edinburgh: Person Education Limited, 2014.
- [39] GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Springer, 2003.
- [40] JILES, D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. London: Chapman and Hall, 1991.
- [41] CARDOSO, L. H. G. *Nanopartículas de Magnetoferrita Produzidas pelo Método Sol-Gel/Combustão*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- [42] COHEN, R. L. *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1976.
- [43] WERTZ, J. *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. New Jersey: Springer Science & Business Media, 2012.
- [44] EATON, G. R. et al. *Quantitative Epr*. New York: Springer Science & Business Media, 2010.

- [45] GERSON, F.; HUBER, W. *Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006.
- [46] ALGER, R. S. *Electron paramagnetic resonance: techniques and applications*. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- [47] POOLE, C. P. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. New York: Courier Corporation, 1996.
- [48] ORTON, J. W. *Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals*. London: Iliffe, 1968.
- [49] YALÇIN, O. *Ferromagnetic resonance theory and applications*. 2013.
- [50] NOGINOVA, N. et al. Magnetic resonance in nanoparticles: between ferro- and paramagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 24, p. 246208, 2007.
- [51] SHARMA, V.; WALDNER, F. Superparamagnetic and ferrimagnetic resonance of ultrafine Fe₃O₄ particles in ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, v. 48, n. 10, p. 4298–4302, 1977.
- [52] NOGINOV, M. M. et al. Magnetic resonance in iron oxide nanoparticles: Quantum features and effect of size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 18, p. 2228–2232, 2008.
- [53] MARIN, C.; MALAESCU, I.; ERCUTA, A. The dependence of the effective anisotropy constant on particle concentration within ferrofluids, measured by magnetic resonance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 10, p. 1466–1469, 2001.
- [54] KOKSHAROV, Y. A. et al. Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 3, p. 1587–1592, 2000.
- [55] XIE, W.; MA, N. Immobilized lipase on Fe₃O₄ nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3, p. 1347–1353, 2009.
- [56] BRUCE, I. J. et al. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 284, p. 145–160, 2004.
- [57] HUANG, S. H.; LIAO, M.-H.; CHEN, D. H. Direct binding and characterization of lipase onto magnetic nanoparticles. *Biotechnology Progress*, v. 19, n. 3, p. 1095–1100, 2003.
- [58] ROCHA, M. A. *Caracterização Estrutural e Magnética na Síntese do Espinélio Fe_{1-x}Al_{2-x}O₄*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá, 2003.

-
- [59] BICKFORD, J. Ferromagnetic resonance absorption in magnetite single crystals. *Physical Review*, v. 78, n. 4, p. 449–457, 1950.
- [60] PRODAN, D. et al. Electron spin resonance in- Fe_2O_3 nanoparticles dispersed in a polymer matrix. *Measurement Science and Technology*, v. 10, n. 9, p. L41, 1999.
- [61] KÖSEOĞLU, Y.; AKTAŞ, B. ESR studies on superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles. *Physica Status Solidi (c)*, Wiley Online Library, v. 1, n. 12, p. 3516–3520, 2004.

